

Treball de Fi de Grau

Grau en enginyeria química

Obtenció de materials estereocomplexes de PLA i estudi de propietats

MEMÒRIA

Autor: Xavier Postius Artesero
Director: Jordi Bou Serra
Convocatòria: Gener 2018



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

L'àcid polilàctic o PLA és un polièster termoplàstic que s'ha estudiat durant més de quaranta anys, en l'àmbit científic i industrial, ja que presenta bones propietats d'enginyeria. La seva característica més interessant és la biodegradabilitat i que prové de recursos naturals. Tot i això, presenta una sèrie de deficiències com una temperatura de transició vítria baixa i una resistència tèrmica dolenta que ha limitat l'ús del biopolímer en algunes aplicacions.

L'àcid polilàctic presenta dues estructures enantiomèriques degut a la presència del carboni quiral del monòmer, l'àcid làctic. La mescla dels dos homopolímers porten a una estereocomplexació, que obté una nova estructura cristal·lina capaç d'augmentar 50°C el punt de fusió, aportant així un augment en la resistència tèrmica.

Aquest treball té com a objectiu obtenir una gran quantitat d'estereocomplex de PLA (sc-PLA) d'alt pes molecular per precipitació en dissolució a partir d'una mescla equimolar de PDLA i PLLA amb dioxà a 25°C i 80°C.

Les dues obtencions es van dur a terme a partir d'una mescla equimolar de PDLA i PLLA d'alt pes molecular dissoltes amb dioxà per una concentració aproximada del 10g/dL. Per fer un seguiment del procés, diàriament es va prendre mostres del sistema de reacció a cada temperatura i així obtenir dues fases: la fase precipitada (o insoluble) i una fase líquida on el PLA restava en dissolució (fase soluble). Les fases es separaven per centrifugació i es caracteritzaven per espectroscòpia IR, quantitat de producte i, en alguns casos, calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).

S'ha obtingut una cinètica per a cada temperatura de la formació d'estereocomplex de PLA a partir del percentatge de fase insoluble obtinguts diàriament. L'estructura química s'ha estudiat per espectroscòpia d'infraroig (IR) i s'ha realitzat una calorimetria diferencial d'escombrat per veure la cristal·linitat dels productes. A més, s'ha realitzat una cromatografia GPC per observar el pes molecular de l'estereocomplex de PLA del producte final. També s'ha utilitzat la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per estudiar la morfologia de les partícules finals de l'estereocomplex de PLA en pols.

La caracterització ha mostrat que, a ambdues temperatures s'ha format una quantitat significativa d'estereocomplex d'alta cristal·linitat, concretament 60% i 73 %, a 25°C i 80°C respectivament. L'estereocomplex obtingut a 80°C presenta descomposició química, tan com s'ha comprovat per GPC i per espectroscòpia IR. S'han obtingut imatges de SEM que mostren morfologies diferents en les partícules obtingudes a cada temperatura.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
ABREVIATURES	7
1. MOTIVACIÓ I ORIGEN DEL TREBALL	8
2. OBJECTIUS	9
3. FONAMENT TEÒRIC	11
3.1. PLA	11
3.1.1. Àcid làctic	12
3.1.2. Lactida	14
3.1.3. Producció	14
3.1.4. Estructura	16
3.1.5. Propietats	17
3.1.6. Aplicacions	18
3.2. sc-PLA	19
3.2.1. Introducció	20
3.2.2. Estructura	21
3.2.3. Millora de propietats	23
3.2.4. Traçabilitat	24
3.2.4.1. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)	24
3.2.4.2. Difracció de Raigs X d'angle ample (WAXS) i d'angle petit (SAXS)	25
3.2.4.3. Infraroig (IR)	27
3.2.4.4. Ressonància magnètica nuclear (H-NMR i C-NMR)	28
3.2.4.5. Viscosimetria	29
3.2.4.6. Mesures reològiques	31
3.2.4.7. Propietats de tracció	32
3.2.4.8. Microscòpia òptica de llum polarització (POM)	33
3.2.4.9. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	34
3.2.4.10. Microscòpia de força atòmica (AFM)	34
3.2.5. Estat de l'art	35

3.2.5.1. En estat sòlid (in bulk).....	36
3.2.5.1.1..... Cristallització des de la fusió	36
3.2.5.1.2..... Durant la polimerització.....	38
3.2.5.1.3..... A través de la compressió.....	38
3.2.5.1.4..... A través de la orientació	38
3.2.5.2. En solució	38
3.2.5.2.1..... A una concentració fixa de polímer	39
3.2.5.2.2..... Per casting	40
3.2.5.2.3..... Per difusió del dissolvent	40
3.2.5.2.4..... Muntatge progressiu.....	41
3.2.6. Conformat del polímer	41
3.2.6.1. Extrusió	42
3.2.6.2. Injecció de polímers	42
3.3. Recuperació dissolvent.....	42
3.3.1. Separació mescla heterogènia	43
3.3.2. Separació mescla homogènia	43
4. MATERIALS I EQUIPS	45
4.1. Reactius	45
4.2. Equipament de laboratori	45
4.3. Aparells de laboratori.....	48
5. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.....	51
5.1. Resum	51
5.2. Elaboració	51
5.2.1. 1a obtenció sc-PLA.....	51
5.2.2. 2a obtenció de sc-PLA.....	55
6. RESULTATS	60
6.1. Cromatografia de permeabilitat en gel (GPC)	60
6.2. Fase insoluble.....	61
6.2.1. Percentatge fase insoluble a 25°C.....	61
6.2.2. Percentatge fase insoluble a 80°C.....	63
6.2.3. Comparació	64

6.3. Espectroscòpia infraroja (IR).....	65
6.4. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).....	72
6.5. Microscopi electrònic de rastreig (SEM)	75
7. PLANIFICACIÓ	80
8. ESTUDI ECONÒMIC	82
8.1. Cost material	82
8.2. Cost personal	83
8.3. Cost energètic	83
8.4. Cost total	84
9. ESTUDI D'IMPACTE AMBIENTAL	85
9.1. Realització al laboratori	85
CONCLUSIONS	87
AGRAÏMENTS	89
BIBLIOGRAFIA	90

Abreviatures

DSC	Calorimetria diferencial d'escorbrat
GPC	Cromatografia de permeabilitat en gel
HDT	Temperatura de deflexió per el calor
ip	Fase insoluble
IR	Espectroscòpia d'infraroig
LL650	Grau Ercros de l'enantiòmer L de l'àcid polilàctic d'alt pes molecular
LD600	Grau Ercros de l'enantiòmer D de l'àcid polilàctic d'alt pes molecular
PDLA	Enantiòmer D de l'àcid polilàctic
PLA	Àcid polilàctic
PLLA	Enantiòmer D de l'àcid polilàctic
RMN	Ressonància magnètica nuclear
sc-PLA	Estereocomplex de l'àcid polilàctic
SEM	Microscòpia electrònica de rastreig
sp	Fase soluble
Tg	Temperatura de transició vítria
Tm	Temperatura de fusió
X _D	Fracció màssica de component D en una mescla de PDLA i PLLA

1. Motivació i origen del treball

La societat actual, en gran part, depèn de la producció de polímers d'origen fòssil, que no són renovables, per a obtenir milers de productes útils a la vida quotidiana. Tenint en compte que molts d'aquests productes tenen una vida útil curta, porta a una gran acumulació de residus no biodegradables i tòxics.

Cada vegada més, comença a ser important trobar nous candidats als plàstics convencionals amb múltiples avantatges per a les persones. Una alternativa ecològica clara per solucionar els problemes mediambientals són els bioplàstics, com per exemple, el PLA.

Aquest treball tracta sobre l'estudi del poli(àcid làctic). Aquest és un polímer d'origen natural amb bones propietats mecàniques, molt similar al PS (poliestirè) i al PET (polietilè tereftalat), i amb la qualitat de ser biodegradable.

L'estudi s'enfoca en la mescla dels seus estereoisòmers, el PDLA i el PLLA, per formar un estereocomplex (sc-PLA), que té una estructura cristal·lina diferent que els seus homopolímers originals. Aquesta nova estructura és deguda a l'associació física entre els reactius i presenta una millora de les seves propietats. En un futur si aquest polímer fos compatible als polímers actuals derivats del petroli com el PP (polipropilè) i PE (polietilè), seria un bon candidat per substituir-los.

2. Objectius

En aquest treball, l'objectiu principal és obtenir una gran quantitat d'estereocomplex de PLA d'alt pes molecular a dues temperatures diferents a partir d'una precipitació en dissolució en mesclar 1:1 PDLA i PLLA amb dioxà i recuperar el dissolvent gràcies a un procés de separació. Els diferents objectius que descriuen aquesta idea general són els següents:

- Obtenció de quantitats pilot d'estereocomplex a partir dels dos enantiòmers de l'àcid polilàctic i avaluació dels rendiments.
- Determinació de la influència de les dues temperatures en la formació d'estereocomplex de l'àcid polilàctic.
- Caracterització de l'estereocomplex amb l'ajut de diferents tècniques com IR, DSC, SEM i GPC.
- Comprovació en la millora de les propietats termomecàniques de l'estereocomplex de l'àcid polilàctic respecte el PLA.
- Recuperació del dissolvent de la fase soluble a partir d'una operació de destil·lació.

3. Fonament teòric

L'estereocomplex de l'àcid polilàctic o sc-PLA és un polímer que es pot obtenir d'una precipitació en dissolució en mesclar les dues formes estereoisòmeres de l'àcid polilàctic amb dioxà. A causa de la bona propietat mecànica i reconciliació amb el medi ambient ja que és biodegradable, és un dels polímers més adequats per substituir els polímers sintètics no biodegradables d'origen fòssil en moltes aplicacions.

3.1. PLA

L'àcid polilàctic o polilactida és un polièster alifàtic, biodegradable i derivat de recursos naturals com el midó, extret del blat de moro o de la canya del sucre. Aquest polímer es pot obtenir a partir de la polimerització del seu bloc principal, l'àcid làctic, o bé del dímer cíclic de l'àcid làctic, la lactida. La figura 1 mostra les estructures enantiomèriques que presenta l'àcid polilàctic.

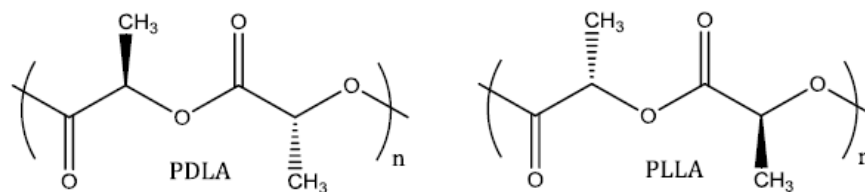


Figura 1. Estructures dels enantiòmers de PLA

L'àcid polilàctic s'ha anat estudiant durant més de quaranta anys en termes d'interès científic i industrial ja que és un biopolímer termoplàstic amb bones propietats, com la de ser biocompatible i actuar com a barrera. La síntesi, el reciclatge i la biodegradació del PLLA es representa esquemàticament a la figura 2 (Tsuji, 2007).

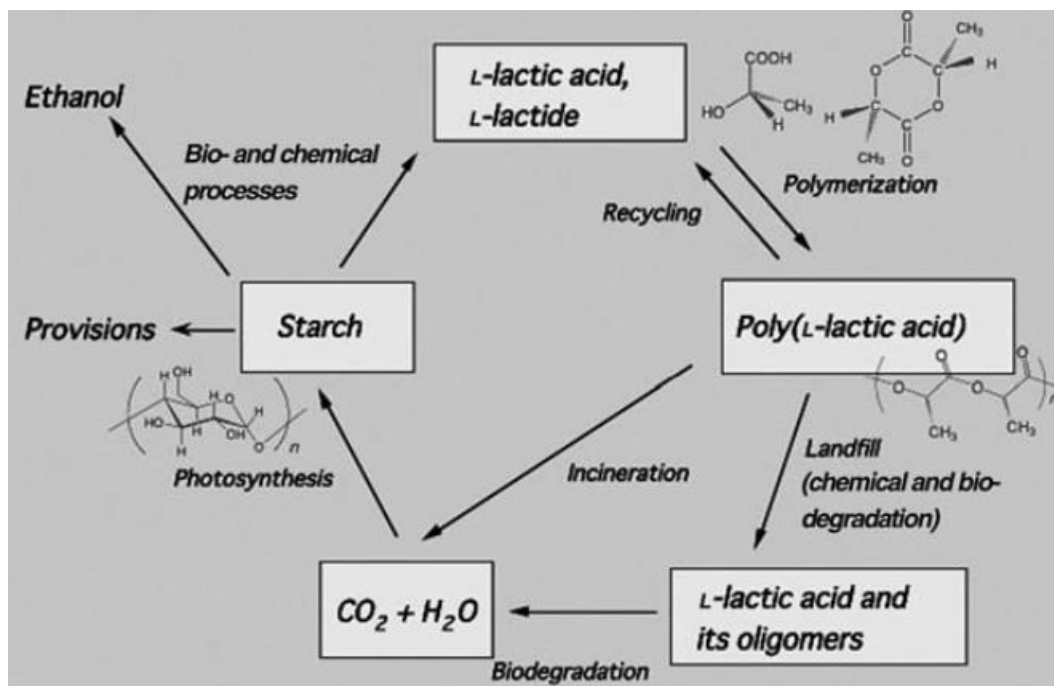


Figura 2. Síntesi, reciclatge i biodegradació del PLLA [1]

La demanda global de l'àcid polilàctic i derivats de la lactida a principis del segle XXI era de 90.000 tones/any. Aquest polímer és produït majoritàriament a partir de l'empresa Cargill Dow Polymers LLC, també coneguda per la marca NatureWorks®. Al 2002, aquesta empresa va construir una fàbrica a la ciutat de Blair (Nebraska, EEUU) que disposava d'unes instal·lacions per produir 140.000 tones/any de PLA a partir de blat de moro. S'ha informat que en aquesta producció de PLA, de cada 2,5 kg de blat de moro es podia obtenir 1 kg de polímer. També tenen en compte el material restant, que es destina principalment a menjar per animals. A partir del 2007, l'empresa tenia pensat triplicar la producció de PLA [2].

No obstant, és un polímer que quan s'exposa a elevades temperatures no presenta les mateixes propietats. Tot i que com es comenta més endavant en aquest treball, les propietats poden ser millorades amb la formació de l'sc-PLA.

3.1.1. Àcid làctic

L'àcid làctic, també anomenat 2-hidroxipropanoic, és un àcid de tres carbonis que té un grup hidròxid a la posició 2, amb un centre quiral òpticament actiu que pot presentar dues formes enantiomèriques: L(-)-àcid làctic i D(+)-àcid làctic, les quals es mostren a la figura 3. La seva fórmula molecular és $C_3H_6O_3$ [3].



Figura 3. Formes enantiomèriques d'àcid làctic: L(-)-àcid làctic i D(+)-àcid làctic [4]

A la natura, l'àcid làctic es troba en forma de L-àcid làctic ja que pot ser metabolitzat per l'organisme humà. Va ser descobert pel químic suec Scheele al 1780, qui va aïllar-lo de la llet agria. Posteriorment, aquest mateix el va trobar a la sang de l'ésser humà. No obstant, l'àcid làctic es pot sintetitzar en les dues formes òpticament actives.

L'àcid làctic es pot obtenir de la fermentació de sucres o a partir de la síntesi química basada en el lactonitril. Tot i això, avui en dia l'àcid làctic s'obté a partir de la fermentació amb l'ajut de microorganismes anaerobis que pertanyen al gènere dels *Lactobacillus*. Són microorganismes termòfils, els quals poden fermentar ràpidament amb una addició mínima de nutrients nitrogenats i que deixen una menyspreable quantitat de subproducte. Aquests tenen l'avantatge de poder obtenir els enantiòmers: D(-)-àcid làctic o L-(+)-àcid làctic, òpticament actius.

La producció d'àcid làctic a partir del midó, es dur a terme en dos passos, el procés de sacarificació¹ a partir d'amilases microbianes i el procés de fermentació mitjançant els microorganismes, com mostra la figura 4.

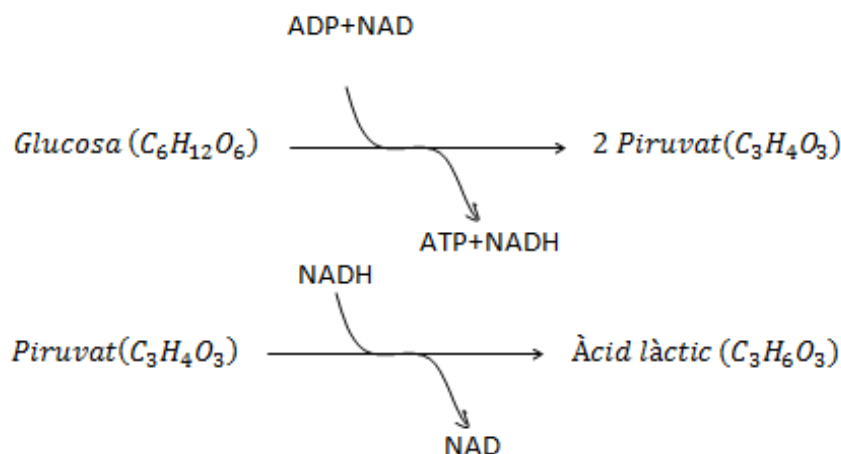


Figura 4. Reaccions del procés de fermentació de la glucosa a l'àcid làctic

¹Sacarificació: procés que transforma un polisacàrid en un sucre més senzill. Per exemple, el pas del midó a la glucosa.

3.1.2. Lactida

La lactida és el dímer cíclic de l'àcid làctic que s'anomena 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona. La seva fórmula molecular és $C_6H_8O_4$.

Degut al centre quiral de l'àcid làctic, la lactida pot presentar tres estructures estereoisòmeres diferents. A la figura 5, d'esquerra a dreta s'anomenen: R,R-lactida o D-lactida, S,S-lactida o L-lactida i R,S-lactida o meso-lactida.

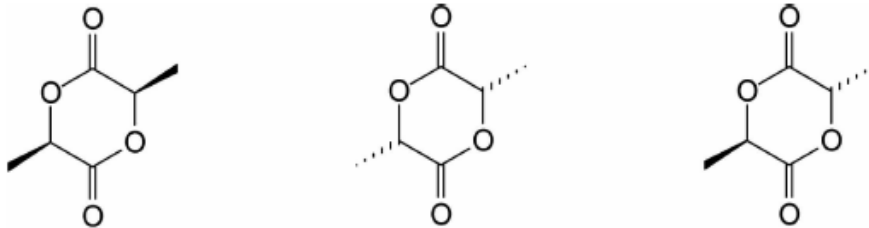


Figura 5. Les tres estructures estereoisòmeres de la lactida [4]

La lactida es pot sintetitzar, com es pot visualitzar a la figura 6, mitjançant la deshidratació de l'àcid làctic i posterior polimerització de la barreja d'oligòmers en presència d'òxids d'itri (III) i praseodimi (III), així com de clorur de ceri (III) heptahidrat.

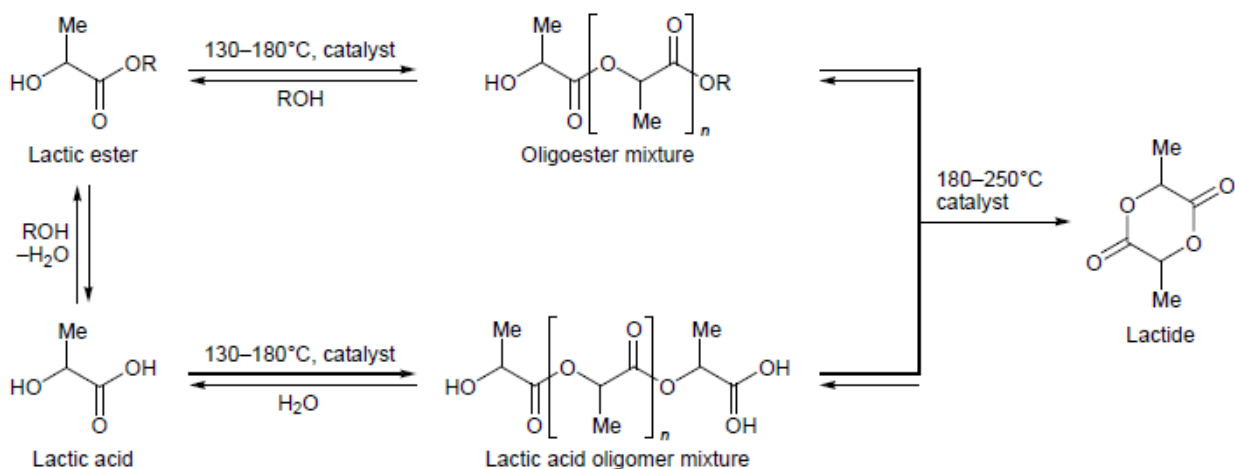


Figura 6. Síntesi de la lactida des de l'àcid làctic i els seus èsters [5]

3.1.3. Producció

L'àcid polilàctic es pot aconseguir a partir de diferents polimeritzacions, com la policondensació de l'àcid làctic a alta temperatura i baixa pressió, la polimerització directe de l'àcid làctic per deshidratació azeotròpica i la polimerització d'obertura d'anell de la lactida. A la figura 7 es poden observar els diferents camins que s'han esmentat.

Històricament, l'any 1932 un membre de l'empresa DuPont, Wallace Hume Carothers, ja va desenvolupar un procés per a la producció d'àcid polilàctic de baix pes molecular a partir de les lactides, patentat al 1954 per DuPont. Després d'això, aquest procés va tenir un període d'inactivitat ja que la puresa de la lactida no era suficient per una producció a gran escala. Més endavant, Cargill i DuPont van desenvolupar una tècnica de purificació que va permetre una producció massiva de la lactida a partir la marca de NatureWorks. Després d'aquests fets, diferents investigadors (Gruber et al., 1993; Ohara et al., 2003) van anar treballant i publicant diferents resultats sobre les tècniques, vies i condicions a prendre per poder realitzar el procés de producció i aconseguir l'àcid polilàctic amb èxit [6].

Actualment, la polimerització d'obertura d'anell és la tècnica més utilitzada per obtenir el PLA ja que té l'avantatge de proporcionar un producte amb un pes molecular més alt.

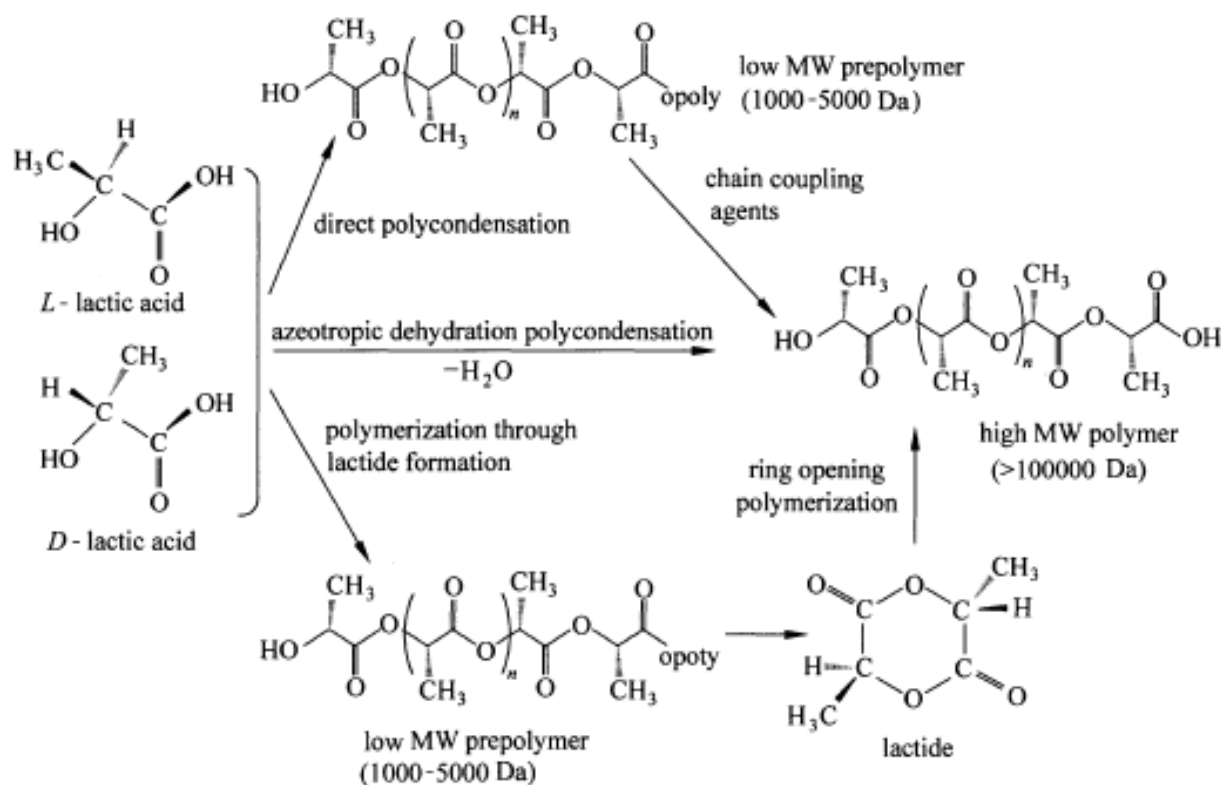


Figura 7. Síntesi del PLA des de D i L-àcids làctics [7]

Com ja s'ha esmentat, l'àcid làctic presenta un centre quiral a la seva molècula, cosa que fa que es pugui presentar de dues formes diferents: L-àcid làctic i D-àcid làctic. Per aquest motiu, el resultat de la polimerització pot donar lloc a tres tipus de PLA diferents segons la distribució dels monòmers: isotàctic, sindiotàctic o atàctic. Això es pot veure de forma representada a la figura 8.

Isotàctic: polímer que està format únicament per un dels dos enantiòmers. En aquest cas, són els PLLA o PDLA que s'obtenen de la polimerització de la L-lactida i D-lactida, respectivament.

Sindiotàctic: polímer que presenta una alternança perfecta dels dos monòmers enantiòmers. En aquest cas, és el copolímer PDLLA que s'obté de la polimerització de la meso-lactida.

Atàctic: polímer a l'atzar, que no és previsible. En aquest últim cas, la forma atàctica del PLA s'obté a partir de la polimerització d'una mescla racèmica de L-lactides i D-lactides.

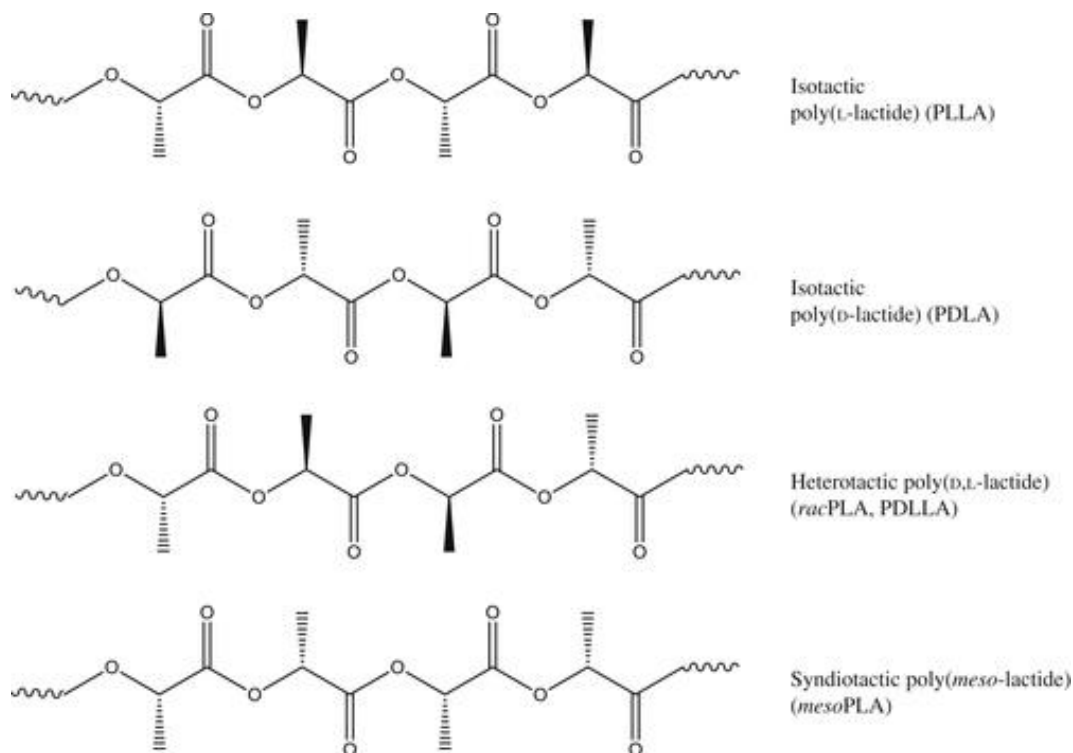


Figura 8. Formes estereoisomèriques del PLA [8]

3.1.4. Estructura

L'àcid polilàctic és un polièster alifàtic obtingut a partir de recursos naturals, que també es defineix com a polímer termoplàstic semicristal·lí o amorf (figura 9). A l'apartat anterior s'ha vist que la tacticitat dels polímers dóna lloc a diferents àcids polilàctics ja que tenen diferents estructures. Quan el resultat és un polímer atàctic, es considera un polímer totalment amorf, en canvi quan és un polímer isotàctic o sindiotàctic, es diu que és un polímer semicristal·lí.

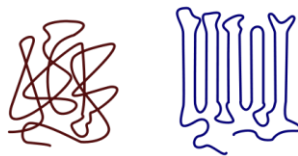


Figura 9. Estructura amorfa i semicristal·lina

L'estructura dels polímers semicristal·lins se sap que tenen dues fases diferents, per una banda es té la part cristal·lina i per l'altra, la part amorfa. En relació amb aquest treball, quan s'aconsegueix tenir una alta puresa, més d'un 90%, de PLLA o de PDLA es pot considerar que és un polímer cristal·lí. Sinó, el mateix polímer tendeix a ser amorf.

3.1.5. Propietats

L'àcid polilàctic és un biopolímer biodegradable que s'assembla en moltes característiques als polímers convencionals: és clar i brillant com el poliestirè, actua de barrera com el PVC, té una similitud en la resistència i deformació del polietilè i unes propietats mecàniques molt iguals a les del PET (polièster).

A continuació es mostra algunes propietats generals a partir de la informació dels enantiòmers utilitzats per a obtenir l'estereocomplex de PLA [9]:

- Nomenclatura IUPAC: Poli-[2-metil-oxicarbonilmetilè]
- Fórmula química: $C_3H_4O_2$
- Número CAS: L:[26100-51-6]
- Índex de fluïdesa (MFI): 11-17 g/10min
- Densitat (ρ): 1,25 g/cm³
- Temperatura de fusió (T_m): 163-178°C
- Temperatura de transició vítria (T_g): 61°C
- Mòdul d'elasticitat (Young): 2,8-3,0 GPa
- Elongació a la ruptura: 3,7-5 %
- Esforç màxim de tracció: 65-72 N/mm²

A partir de la llista de propietats anterior, es pot veure que presenta una T_g i una T_m similar a tots els polièsters. Quan les condicions són per sota la T_g és un polímer vídrius, mentre que per sobre és de goma fins que supera la T_m , on comença a canviar d'aquest estat a líquid (Henton, 2005).

Encara que l'homopolímer de PLA tingui unes propietats mecàniques molts semblants a la dels polímers convencionals, aquestes es veuen afectades davant l'exposició contínua a altes temperatures.

Taula 1. Valors de les temperatures de transició de: L-PLA, rac-PLA, meso-PLA, sc-PLA, PET i PVA

Temp. de transició	L-PLA	rac-PLA	meso-PLA	sc-PLA	PET	PVA
T_g (°C)	53-63	50-55	40-45	80-90	73-80	58-85
T_m(°C)	160-185	-	-	185-195	245-265	180-230

La taula 1 mostra els valors de les temperatures de transició (T_g i T_m) que presenten les diferents formes en que es pot presentar el polímer de PLA i un parell d'exemples de polímers convencionals. Clarament, si s'avalua els valors d'aquestes temperatures que té el PLA en les seves diferents formes estereoisòmeres, es pot veure que són valors baixos respecte el PET i PVA. No obstant, els valors d'aquests dos últims són molt similars al de l'estereocomplex.

3.1.6. Aplicacions

El PLA consta d'una gran varietat de característiques i propietats que dona pas a un gran ventall de diverses aplicacions.

Inicialment, aquestes aplicacions corresponien a l'àmbit mèdic degut al cost d'obtenció. A mesura que s'ha facilitat la producció del polímer, les aplicacions s'han anat ampliant a altres àmbits, com a la indústria dels plàstics [10].

Les aplicacions del PLA es sol classificar en dos grans camps: aplicacions mèdiques i aplicacions industrials. A continuació, a partir de les taules 2 i 3, es donen uns quants exemples de les aplicacions del PLA en funció de la classificació esmentada.

Taula 2. Aplicacions mèdiques del PLA

Camp mèdic	
Sector	Aplicacions
Farmacèutica	Administració de fàrmacs
	Material de sutura reabsorbible
	Enginyeria de teixits

Taula 3. Aplicacions industrials del PLA

Camp industrial	
Sector	Aplicacions
Empaquetatge	Envasos de plàstic
	Films alimentaris
Tèxtil	Fibres resistents a flama i llum UV
Enginyeria	Parts automòbil
	Cascs de motocicleta
	bolígrafs
	Matèria prima impressió 3D
Construcció	Espuma de PLA
Agricultura	Làmines per a cobrir els camps
Electrònica	Material per implementar els hardwares

3.2. sc-PLA

El PLA, com s'ha anat veient, presenta una sèrie de deficiències, com que la resistència al calor no és molt alta, que dificulta la seva utilització en comptes dels plàstics convencionals en moltes aplicacions del camp industrial. Per exemple, els polímers quan superen la T_g s'estoven i per tant, com que el PLA no té una T_g prou elevada no pot ser usat per a fabricar vasos de plàstic de cafè o te.

Algunes millores poden ser la copolimerització del PLA amb altres polímers o bé mesclant-lo amb biopolímers o fibres naturals. En aquest treball, s'ha fet un estudi de la mescla dels dos enantiòmers de PLA en dissolució, per formar un estereocomplex de PLA precipitat (figura 10), que presenta una millora de les deficiències més importants de l'homopolímer.

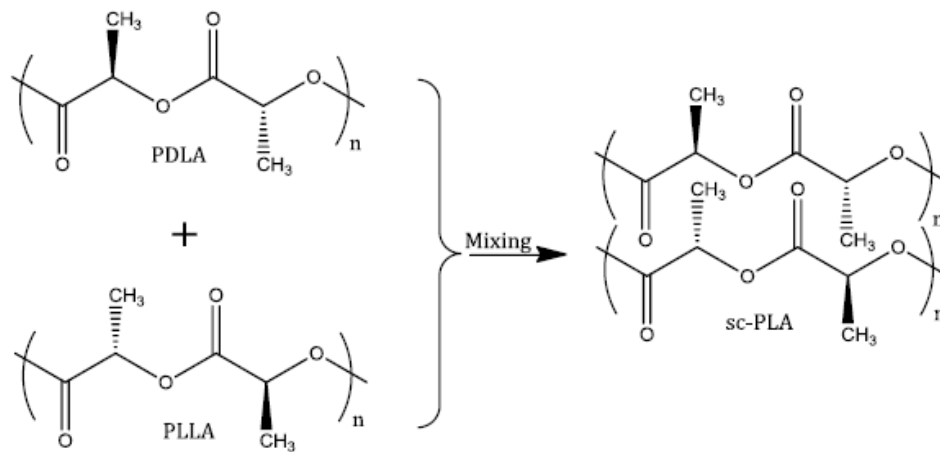


Figura 10. Estructura de l'sc-PLA a partir dels enantiòmers de PLA [7]

3.2.1. Introducció

L'estereocomplex de PLA és resultat de la complexació. Aquest fenomen és una interacció entre diferents tacticitats o configuracions que poden donar una associació estereoselectiva del parell de molècules polimèriques. S'origina quan dos enantiòmers d'un mateix polímer pot induir a la formació d'un complex basat en la unió de les cadenes inicials dels enantiòmers a partir d'interaccions intramoleculares.

Els químics Pauling, Corey i Branson, l'any 1953, estudiant l'estructura secundària de les proteïnes ja van veure la primera associació estereoselectiva dels polímers enantiomèrics donant lloc a una estructura racèmica.

Posteriorment, l'any 1987, Ikada va observar unes diferències en l'estructura cristal·lina quan va mesclar els dos enantiòmers de PLA fent un estudi amb difracció de raigs X. Uns anys després, el 1999, Tsuji va tornar a tenir els mateixos resultats que l'anterior químic, on observaven que la temperatura de fusió augmentava 50°C respecte els homopolímers de PLA [11].

Aquests van veure que per aconseguir un bon cristall d'estereocomplex fent la mescla en dissolució, s'havia d'evitar l'evaporació ràpida del dissolvent ja que el PLA cristal·litzava tant en forma d'estereocomplex com en homocristalls (Ikada et al., 1987; Tsuji et al., 1999). Per tant, per obtenir una estereocomplexació completa dels reactius, primer s'havia de dissoldre lentament una solució diluïda de PLLA i PDLA amb el dissolvent, i seguidament, realitzar el procediment de mescla.

L'estereocomplex de PLA presenta una composició totalment diferent als seus polímers inicials que millora en moltes propietats importants. Per aquesta raó, l'sc-PLA podria ser

una alternativa renovable a moltes aplicacions mèdiques i industrials. També, actualment hi ha una forta conscienciació amb el medi ambient, pel que fa aquest biopolímer molt interessant, no solament per ser un material obtingut de fonts naturals, sinó perquè també consumeix en la fotosíntesi un gas que contribueix a l'efecte hivernacle. A la figura 11 es mostra el cicle de vida que segueix l'estereocomplex de PLA.

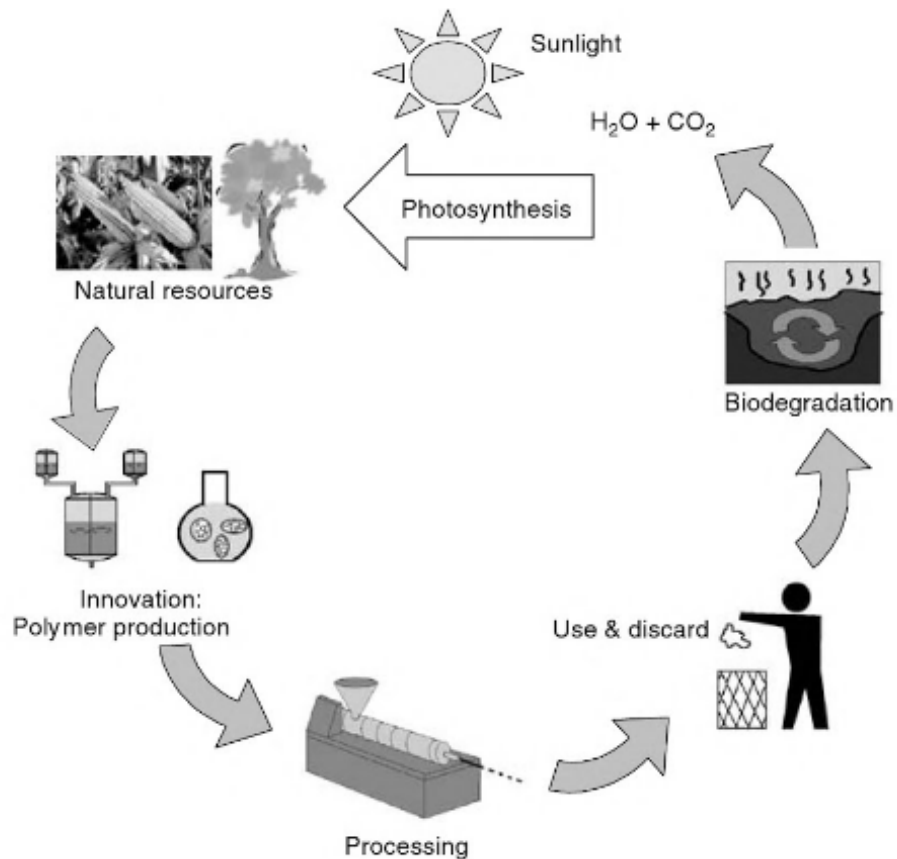


Figura 11. Cicle de vida dels bioplàstics [12]

3.2.2. Estructura

El PLA estereocomplexat presenta un canvi en la seva estructura cristal·lina (figura 12), com s'esmentava a l'apartat anterior del treball, ja que aquesta és resultat de la unió intramolecular de les dues configuracions, R (PDLA) i S (PLLA), del polímer de PLA.

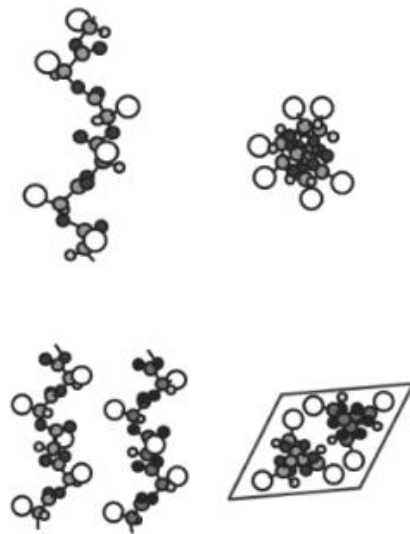


Figura 12. Estructures cristal·lines del PLA i l'sc-PLA [13]

La forma del cristall de l'sc-PLA és triclinica amb ambdues cadenes helicoidals de PLLA i PDLA que s'alineen un al costat de l'altre. De diferent manera, la forma dels cristalls dels homopolímers de PLA són pseudo-ortoròmbiques amb una sola cadena helicoidal.

Cal dir que a diferència dels homopolímers de PLA, com s'ha dit anteriorment, presenten una estructura semicristalina, doncs l'sc-PLA es considera que els seus cristalls són cristal·lins. Per tant, com es pot veure a la figura 13 de forma intuïtiva, al augmentar la cristal·linitat del polímer, s'augmenta l'ordre de les cadenes, i per tant, l'augment de la temperatura de fusió.

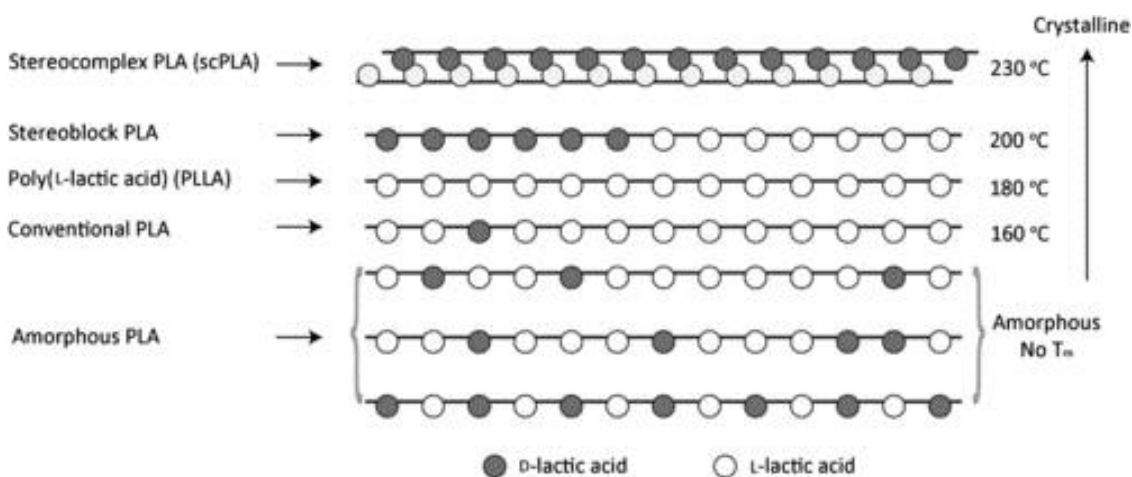


Figura 13. Representació esquemàtica de diverses formes estereoisomèriques de PLA [8]

3.2.3. Millora de propietats

L'estereocomplex de PLA presenta moltes virtuts positives respecte l'homopolímer de PLA. Un breu exemple es veu fent una comparació de les temperatures de transició, on es produeix un augment de la temperatura vítria que fa millorar les propietats mecàniques, temo-resistents i hidròlisi-resistents del polímer. No obstant, d'aquestes virtuts ja se n'ha fet una pinzellada en veure el canvi que presenta l'estructura quan els dos homopolímers interactuen un amb l'altre. Amb la formació de l'estereocomplex es pot dir que es soluciona clarament el problema principal del PLA, com mostra la taula 4, amb un valor de temperatura de deflexió per el calor (HDT) inferior al que presenta aquest.

Taula 4. Comparativa de les temperatures de transició i temperatura de deflexió per el calor entre l'homocristall i l'estereocristall de PLA

	hc-PLA	sc-PLA
T_g (°C)	55-60	60-70
T_m (°C)	160-180	190-230
HDT (0,45MPa,°C)	100-150	160-190

Encara no s'ha aconseguit una cristal·linitat completa entre els polímers enantiomèrics d'alt pes molecular ja que sempre hi queden petites impureses amorfes. De tota manera, les propietats totals del polímer són comparables a les del politereftalat de butil (PBT), que és un plàstic que prové del petroli i s'utilitza en abundància a la indústria química. També es pot destacar que les pel·lícules d'sc-PLA són més transparents que les del polietilè tereftalat (PET) [12].

Actualment, l'únic productor de l'sc-PLA (BiofrontTM) és l'empresa Teijin Co, a Japó. Seguidament, s'esmenten alguns dels projectes que ha realitzat l'empresa en relació aquest biopolímer:

- Fibres de sc-PLA: presenten una alta estabilitat tèrmica i poden ser subjectes a tintura i premsatge en calent per tècniques habituals
- Pel·lícules polimèriques de sc-PLA: són aplicables com a aïllants resistents a la calor amb transparència.
- Incorporació de sc-PLA: aplicació d'aquest a diversos aparells elèctrics i parts d'automòbil [14].

Alguns dels projectes anomenats anteriorment de l'empresa Teijin Co ja han tingut els seus èxits. Una de les investigadores de la pròpia empresa ha innovat unes ulleres fetes completament d'estereocomplex de PLA (figura 14). A més, aquesta empresa ha col·laborat amb l'empresa automobilística, Mazda Motor Corporation, hi ha tret un model de cotxe híbrid que hi ha incorporat uns seients de fibres que contenen el PLA estereocomplexat.



Figura 14. Fotografia d'un es ulleres fabricades amb sc-PLA

En un futur, és possible que s'augmenti la utilització d'aquest material ja que té un ampli ventall d'aplicacions gràcies a les seves bones propietats.

3.2.4. Traçabilitat

En aquesta part del treball es comenten els mètodes més representatius que s'han dut a terme en l'estudi i caracterització de l'estereocomplexació del PLA.

3.2.4.1. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

El DSC és un mètode molt simple i efectiu per fer un seguiment de la formació de l'sc-PLA a partir dels enantiòmers de PLA. En l'equip s'hi col·loquen dos porta-mostres, on en un d'ells no hi ha res i a l'altre s'hi col·loca la mostra que s'interessa estudiar. Seguidament, des del computador se li dóna la ordre per comparar l'energia absorbida/emesa de la mostra problema en funció de la referència. Llavors, mostra en forma de pic aquells punts on hi ha una diferència calorimètrica entre ambdues mostres.

A continuació es pot veure el termograma de la tècnica per diferents proporcions d'enantiòmer (PDLA) en relació al total de polímer mesclat (PDLA+PLLA), X_D (Tsuji et al., 1991).

$$X_D = \frac{\text{Pes de PDLA}}{\text{Pes de PDLA i PLLA}}$$

Equació 1. Fracció massica de component D en una mescla de PDLA i PLLA

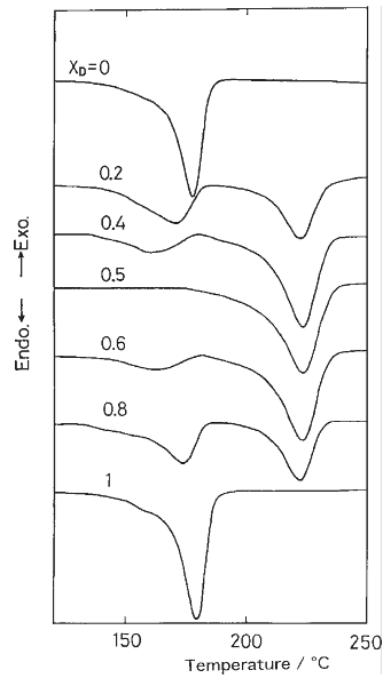


Figura 15. Termograma DSC de mescles de PDLA i PLLA amb diferents valors de X_D [15]

A la figura 15, clarament quan $X_D=0$, $X_D=0,5$ i $X_D=1$ s'obté un sol pic al termograma. En els casos que $X_D=0$ i $X_D=1$, el pic enregistrat prové de l'energia dels cristalls d'homopolímer, mentre que per $X_D=0,5$ el pic enregistrat prové de l'energia del cristall d'estereocomplex. Tots els pics coincideixen amb les seves respectives temperatures de fusió. Aquesta diferència de pic a causa de l'estereocomplexació ja la van veure Grenier (1992) i Prud'homme (1995) en mesclar els dos enantiòmers.

En aquest mètode també s'observa un valor màxim d'entalpia de fusió (ΔH_m) quan $X_D=0,5$. Per tant, quan hi ha una barreja equimolar és favorable la formació de cristalls d'estereocomplex.

3.2.4.2. Difracció de Raigs X d'angle ample (WAXS) i d'angle petit (SAXS)

És una tècnica per determinar com es componen les fases presents en els materials cristal·lins. Quan els raigs X difracten en un material produeixen un difractograma característic d'aquest on reflecteix la seva estructura cristal·lina. Entre altres coses, pot mesurar paràmetres de cel·la (Ikada et al., 1987).

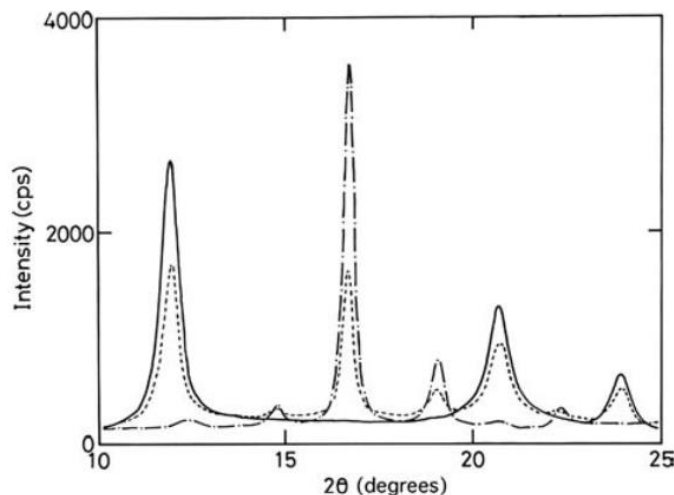


Figura 16. Perfils WAXS de mescles de PDLA i PLLA tenint diferents valors de X_D . Línia sòlida, línia discontinua i línia discontinua i amb punts són de $X_D = 0.5, 0.75, 1$, respectivament [15]

Si es fa una anàlisi a partir dels raigs X en funció de les diferents mescles d'enantiòmers (figura 16), com abans, es pot veure que quan $X_D = 1$ (PLLA) apareixen a valors 2θ de 15° , 17° i 19° , i és comparable als resultats obtinguts del difractograma de la forma α del PLLA (De Santis and Kovacs, 1968; Hoogsteen et al., 1990; Kobayashi et al., 1995) cristal·litzat a una cel·la unitària pseudo-ortoròmbica de dimensions $a = 1,07$ nm, $b = 0,595$ nm, $c = 2,78$ nm i amb dues hèlixs. En canvi, quan $X_D = 0,5$ (sc-PLA) apareixen a valors 2θ de 12° , 21° i 24° , i els resultats del difractograma corresponen a una cel·la unitària triclinica de dimensions $a = 0,916$ nm, $b = 0,916$ nm, $c = 0,870$ nm, $\alpha = 109,2^\circ$, $\beta = 109,2^\circ$, $\gamma = 109,2^\circ$, on els dos homopolímers estan replegades paral·lelament adoptant forma d'hèlix.

Per altra banda, l'estructura del cristall de l'estereocomplex es mostra a la figura 17. La xarxa que conté una cadena PDLA i PLLA amb una conformació helicoidal té la forma d'un triangle equilàter.

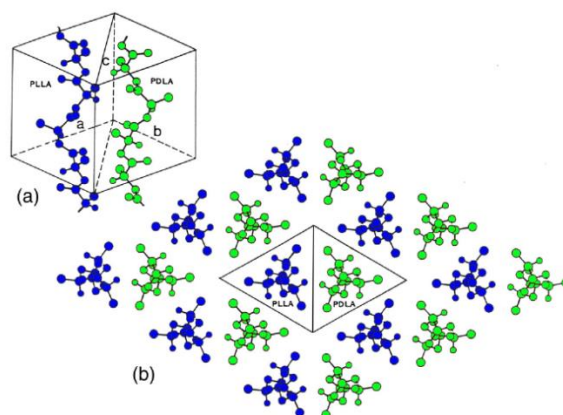


Figura 17. Estructura cristal·lina de l'sc-PLA

Es poden veure els cristalls individuals triangles equilàters [Okihara et al., 1991; Tsuji et al., 1992 (Fig. a); Brizzolara et al., 1996] i gels d'sc-PLA cristal·litzat en dissolució [Tsuji i Ikada, 1999 (Fig. b)]. Brizzolara et al. van proposar un mecanisme de cristal·lització de l'estereocomplex que es mostra a la figura 18 (Brizzolara et al., 1996) [16].

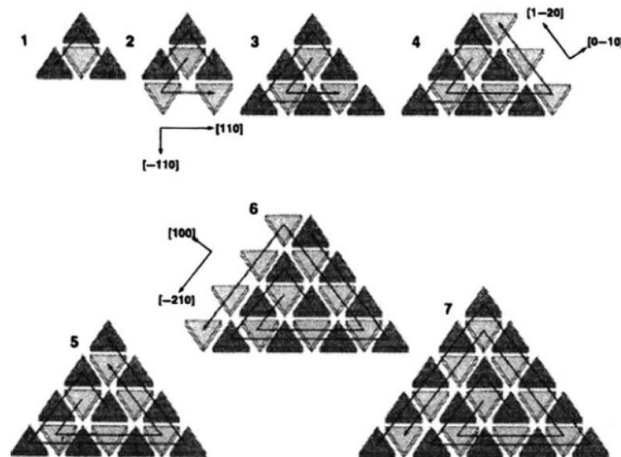


Figura 18. Representació esquemàtica del mecanisme de creixement del cristall d'estereocomplex

3.2.4.3. Infraroig (IR)

L'espectroscòpia IR, és la branca de l'espectroscòpia que treballa en les longituds d'ona de la zona corresponent a l'infraroig de l'espectre electromagnètic. S'utilitza per a identificar la combinació d'una mostra ja que dona informació dels tipus d'enllaç presents. Això és possible gràcies als fotons radiats que aconseguirien fer vibrar els enllaços covalents de les molècules orgàniques.

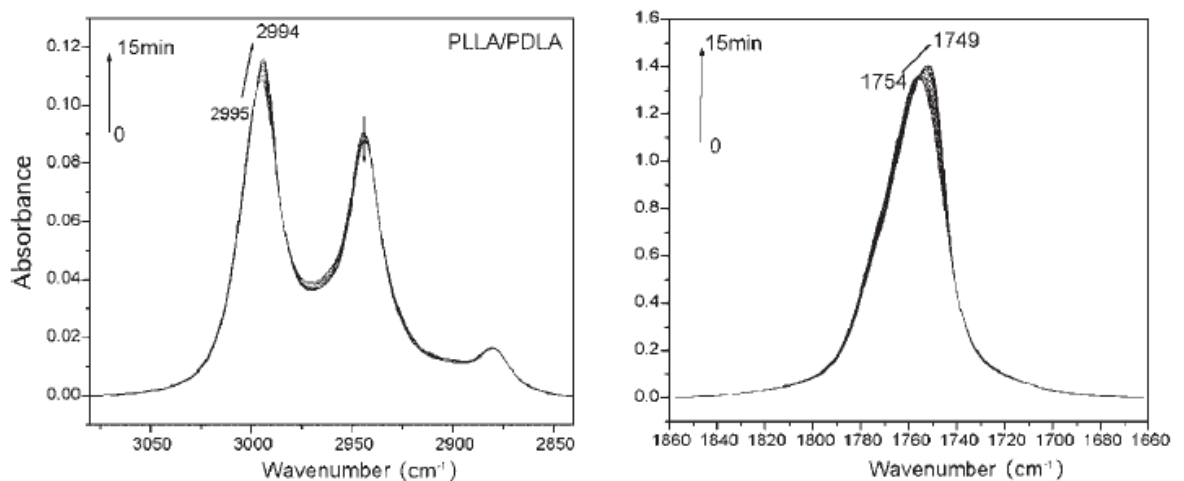


Figura 19. Canvis temporals en l'espectre IR a les regions d'estirament del grup metil (esquerra) i del grup carbonil (dreta) durant el procés de cristal·lització en fusió de l'sc-PLA a 220°C

La figura 19 es pot veure la realització d'una espectroscòpia IR durant un període de temps al procés de formació de l'sc-PLA, s'han vist petites variacions de les freqüències. Aquestes diferències en la visualització de l'espectre són al grup metil (CH_3) i al grup carbonil (C=O). Concretament, les variacions han estat de 1 cm^{-1} i 5 cm^{-1} , on respectivament la freqüència del metil ha canviat de 2995 a 2994 i la del carbonil de 1754 a 1749.

Aquestes variacions s'han demostrat per a diferents models que han estat causades a partir de les interaccions intramoleculars de les cadenes que formen l'estereocomplex de PLA. Per una banda hi ha la teoria que són conseqüència d'interaccions de van der Waals i dipol (Brizzolara et al.), i una altra més actual, a causa d'interaccions febles per ponts d'hidrogen entre el metil i el carbonil (Zhang et al., 2005; Sarausa et al., 2005), encara que no segueixi la seva definició.

3.2.4.4. Ressonància magnètica nuclear (H-NMR i C-NMR)

La ressonància magnètica nuclear és una tècnica que consisteix en obtenir un espectre d'una mostra a partir d'un camp magnètic per observar els nuclis dels àtoms. A més a més, es pot conèixer la influència de cada entorn molecular sobre cada un dels àtoms. Als compostos orgànics els àtoms més abundants són l'hidrogen i el carboni, per aquesta raó, Tsuji et al. van realitzar un H-NMR i ^{13}C -NMR a una mescla equimolar de PLLA i PDLA amb cloroform.

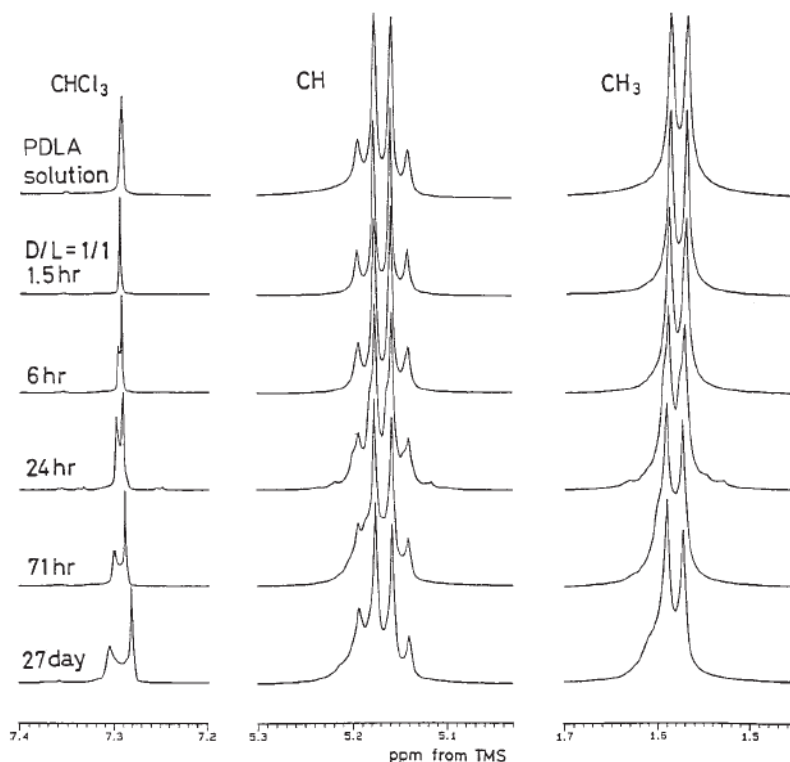


Figura 20. Espectre H-NMR d'una mescla equimolar de PDLA i PLLA amb cloroform a 25°C

A la figura 20, on s'hi realitza un H-NMR, es veu un augment significatiu de l'amplitud dels pics en les línies de ressonància del carboni metil i del metilidè ja que quan es forma el cristall d'estereocomplex hi ha un replegament de cadenes dels enantiòmers de PLA, i això també comporta una disminució de l'àrea total perquè aquestes no generen pics.

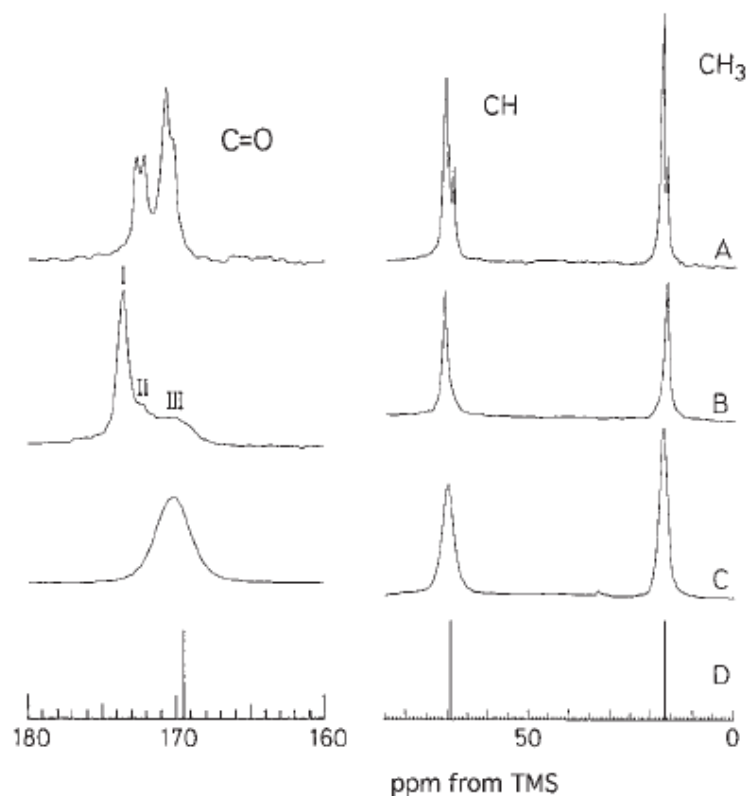


Figura 21. Espectre ^{13}C -NMR de diferents mostres a 40°C. (A) precipitat de PDLA; (B) precipitat d'estereocomplex; (C) pel·lícula de PDLLA; (D) PDLA amb cloroform

La figura 21 és el resultat d'un ^{13}C -NMR de diverses mostres: precipitat de PDLA, precipitat d'estereocomplex, pel·lícula de PDLLA i PDLA amb cloroform, on es pot visualitzar un nou pic al precipitat d'estereocomplex a 173,3 ppm al grup carbonil, mentre que pels altres grups no hi ressaltava cap canvi.

3.2.4.5. Viscosimetria

La viscosimetria és una tècnica que estudia la viscositat, una propietat física que tenen tots els fluids. És una mesura de la resistència del fluid degut a les deformacions provocades per tensions tallants i de tracció. La viscositat emergeix de les col·lisions entre les partícules del fluid que es mouen a diferents velocitats, provocant una resistència a la circulació.

En solucions concentrades, els cristalls d'estereocomplex actuen com a nodes d'unió de les cadenes d'homopolímer, fent incrementar la viscositat, fins a formar un gel tridimensional

(Tsuji et al, 1991; Tsuji i Ikada, 1999) [17]. Aquest augment o gelificació de la viscositat també va ser observat en mescles de diversos blocs i copolímers de cadenes de PLLA i PDLA en medi aquós (Lim et al., 2000; De Jong et al., 2000, 2001, 2002; Fujiwara et al., 2001; Watanabe et al., 2002; Watanabe i Ishihara, 2003; Li i Vert, 2003; Li, 2003; Mukose et al. 2004; Hennink et al., 2004; van Nostrum, 2004; Hiemstra et al., 2006)

En la figura 22 es pot veure la variació relativa de la viscositat en funció del temps en una dissolució equimolar dels enantiòmers de PLA amb cloroform a diferents concentracions. Es pot apreciar clarament un canvi brusc de la viscositat entre els 10 i 12,5 g/dL que depèn de varis paràmetres com ara el pes molecular, la proporció de mescla X_D o la temperatura de dissolució.

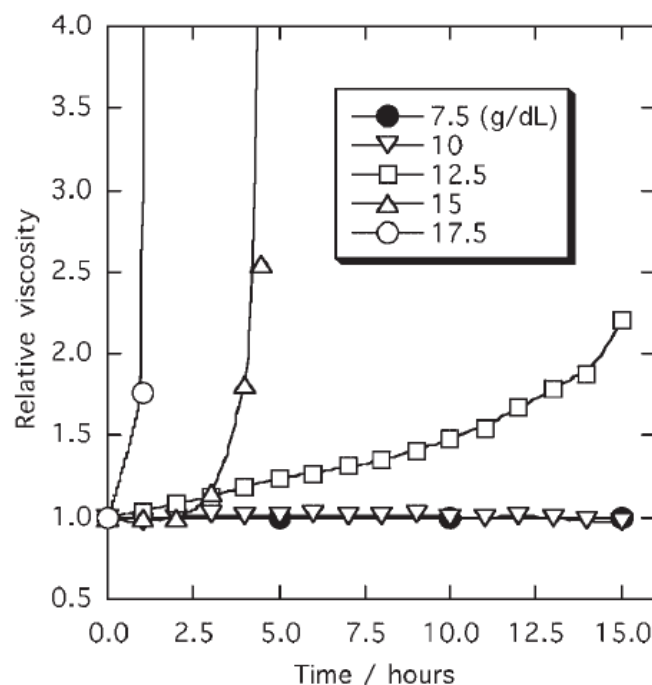


Figura 22. Viscositat relativa de diverses mescles equimolars de PDLA i PLLA de diferents concentracions amb cloroform a 25°C [17]

Per tant, es pot observar que hi ha un petit interval de valors crítics de gran interès per poder obtenir l'estereocomplex de PLA sense que la viscositat augmenti de forma exponencial.

3.2.4.6. Mesures reològiques

Les propietats reològiques dels materials són les relacions quantitatives i qualitatives entre les deformacions i estressos i els seus derivats.

En aquest cas com la viscositat, el mòdul d'emmagatzematge (G') que mesura l'energia emmagatzemada de la solució de PLA s'incrementa amb l'estereocomplexació (figura 22). El material assecat obtingut per evaporació del dissolvent d'un gel d'estereocomplex de PLA presenta valors de G' més elevats per un rang de temperatures més ampli que la resta de solucions.

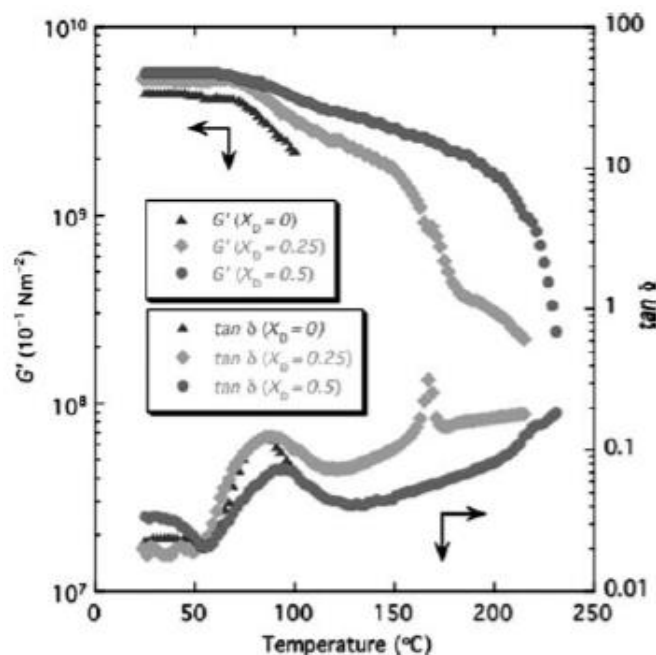


Figura 23. Mòdul d'emmagatzematge (G') i pèrdua per tangència durant el procés d'assecatment de mesclures equimolars amb diferents X_D [18]

A més a més, es pot veure que el valor G' de totes les pel·lícules disminueix per temperatures superiors a la de transició vítria. Si s'observa la figura, la mescla equimolar $X_D=0,5$ disminueix el valor G' amb l'augment de temperatura i mantenint un valor màxim i força constant a les temperatures inicials. En el cas de la mescla $X_D=0,25$, amb regions homocristal·lines i estereocristal·lines mantenen valors de G' fins a temperatures superiors a 220°C ja que hi ha la presència de cristalls d'estereocomplex que milloren les propietats termoresistents per temperatures superiors a la T_g , i a més a més, a la tangent de delta s'observa dos pics a 60°C i 180°C que van associats al superar la temperatura vítria i de fusió, respectivament (Tsuji i Ikada, 1999). Mentre que en l'últim cas, $X_D=0$ les regions homocristal·lines no mostra valors de G' per sobre els 100°C i a la tangent de delta presenta un pic a 60°C al superar la temperatura vítria.

3.2.4.7. Propietats de tracció

Les propietats de tracció són esforços que actuen sobre el material quan aquest s'hi aplica dues forces en sentit oposat i tendeixen a estirar-lo.

Les propietats de tracció es van veure millorades per la formació de l'estereocomplex de PLA. Com s'observa a la figura 24, la resistència a la tracció en funció del pes molecular (M_w) és sempre superior quan es tracta d'una mescla equimolar, $X_D=0,5$. De la mateixa manera, l'estereocomplex dóna valors més elevats del mòdul de Young i d'elongació a la ruptura respecte als homopolímers (Tsuji i Ikada, 1999).

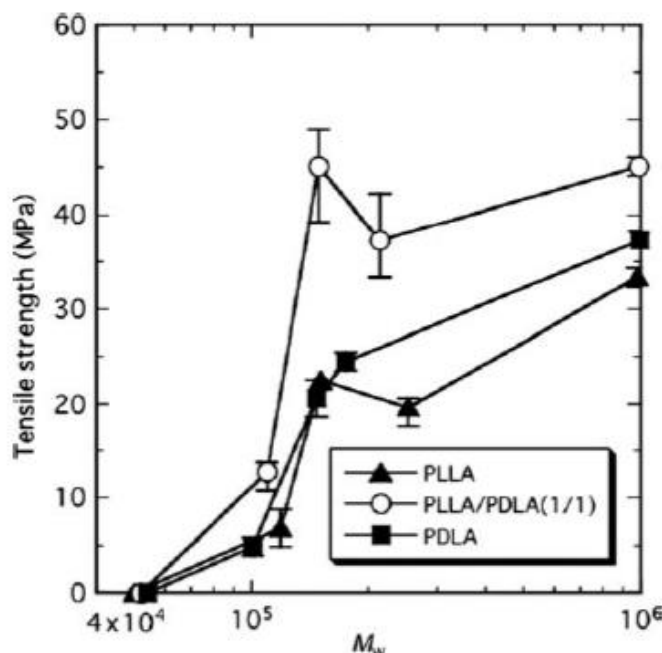


Figura 24. Resistència a tracció del pel·lícules de PLLA ($X_D=0$), PDLA ($X_D=1$) i mescla de PDLA i PLLA ($X_D=0,5$) en funció del pes molecular [18]

El principal motiu de l'augment de les propietats de tracció de les pel·lícules equimolar de baix pes molecular és degut a la formació de macro gels d'estereocomplex durant l'evaporació del dissolvent, mentre que a les d'alt pes molecular és a causa de la formació de petites esferulites d'estereocomplex de PLA.

3.2.4.8. Microscòpia òptica de llum polarització (POM)

La microscòpia òptica de llum polaritzada normalment s'usa per identificar roques i minerals de secció prima, tot i que també es pot fer servir per identificar compostos orgànics. Aquesta tècnica utilitza dos polaritzadors per a veure la mostra ampliada que deixen passar només la llum que vibra sobre ella.

La dificultat de mantenir mesclures equimolars de PDLA i PLLA amb pesos moleculars per sobre de 10^3 g/mol en fase amorfa quan es refreda ens dóna la pista que gairebé tot el percentatge global de la cristallització és d'estereocomplex de PLA. Aquesta prova es va evidenciar mitjançant microscòpia de polarització òptica (POM) (Tsuji i Tezuka, 2004).

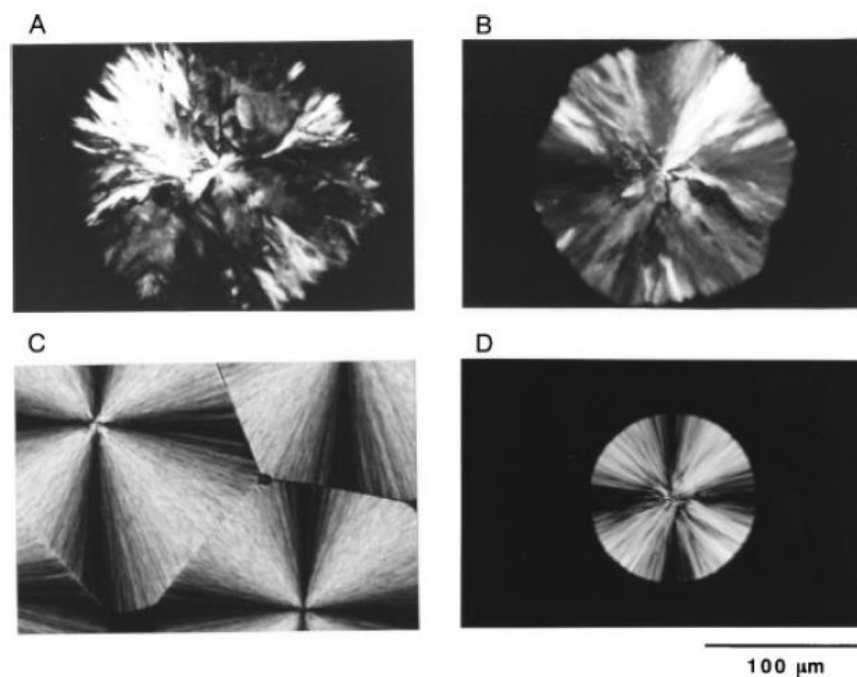


Figura 25. Esferulites de PLLA ($M_w=1,0 \times 10^4$ g/mol) (A), PDLA ($M_w=2,2 \times 10^4$ g/mol) (B) i les seves mesclures equimolars (C, D) cristal·litzades a 140°C (C) i 190°C (D) des de fusió a 250°C

Com es pot veure a la figura 25, l'estructura esferulítica dels cristalls d'estereocomplex de PLA són en forma poligonal, molt diferents a la forma dels homocristalls de PLA.

3.2.4.9. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

La microscòpia electrònica de rastreig proporciona una imatge de la mostra sobre la qual s'envia un feix concentrat d'electrons, que interaccionen amb la superfície de la mostra, es dispersen, es localitzen i finalment es projecten.

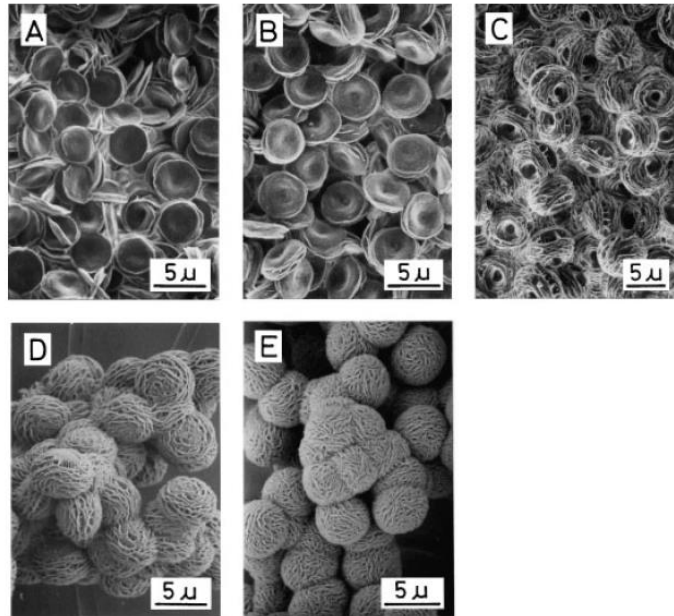


Figura 26. Fotografies SEM de les partícules d'estereocomplex de PLA precipitades a partir de solucions amb acetonitril de diferents concentracions. (A) 0,1 g/dL; (B) 1g/dL; (C) 3g/dL; (D) 10g/dL [19]

Utilitzant la tècnica SEM, demostra que els precipitats d'sc-PLA pot presentar diferent mida i forma depèn de varis paràmetres. A partir de la figura 26, es pot veure que aquestes partícules tenen forma de disc per una dissolució equimolar a la concentració de 1 g/dL a 80°C. Tenen forma més esfèrica si s'augmenta la concentració del polímer o bé es disminueix la temperatura. Tot i que variant la proporció dels homopolímers de PLA, les partícules esdevenen a una forma triangular equilatral plana.

3.2.4.10. Microscòpia de força atòmica (AFM)

La microscòpia de força atòmica és una tècnica d'escombrat que detecta les forces moleculars i atòmiques que actuen a la superfície de la mostra

En aquest cas, l'aspecte de les imatges utilitzant aquest microscopi, quan es varia la proporció dels dos enantiòmers és molt similar a les observades amb el microscopi electrònic de rastreig, on es veu una forma triangular equilatral plana.

3.2.5. Estat de l'art

El procés de formació de l'estereocomplex de PLA a partir de la mescla equimolar dels enantiòmers de PLA es pot donar en absència de dissolvent (cristal·litzant des de la fusió o durant la polimerització) o bé en presència de dissolvent. El procés es veu afectat per nombrosos paràmetres, els quals s'han investigat utilitzant diferents mètodes sota un àmplia varietat de condicions (Tsuji et al., Murdoch i Loomis).

S'ha de tenir present que hi ha dues formes possibles diferents de complexació: homoestereocomplexació i heteroestereocomplexació. El primer cas és la forma de complexació que es duu a terme en aquest treball, en que s'uneix restringidament una seqüència de L-làctic amb una altra de D-làctic. Això s'assegura en mesclar la mateixa quantitat i concentració dels dos enantiòmers ($X_D=0,5$).

S'ha fet un estudi en què es veu l'evolució de les entalpies de fusió (ΔH_m) dels cristalls de PLA en funció dels pesos moleculars (M_w) (figura 27).

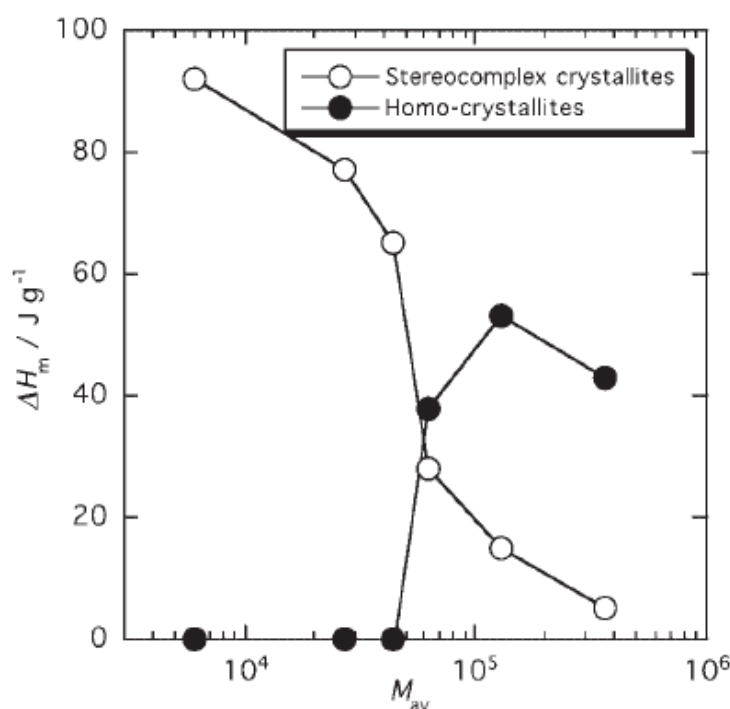


Figura 27. Entalpies de fusió (ΔH_m) dels cristalls d'estereocomplex i homocristalls de mescles equimolars de PDLA i PLLA preparades amb una evaporació del dissolvent en funció del pes molecular [15]

En general, es pot veure que en els pesos moleculars elevats, la homocristal·lització domina sobre la estereocristal·lització de PLA. Si es segueix l'evolució creixent del pes molecular es veu que la entalpia de fusió d'homocristal·lització augmenta i la

d'estereocristal·lització disminueix, de tal manera que a partir dels 10^5 g/mol, l'estereocristal·lització acaba tenint una entalpia de fusió inferior a l'homocristal·lització (Tsuji et al., 1991).

El pes molecular crític, per sota del qual només es formen cristalls d'estereocomplex, depèn del mètode i les condicions de preparació del material. Realitzant una sèrie de proves, normalment el pes molecular crític és més baix per al processament sense utilitzar dissolvent que utilitzant-lo (Tsuji et al., 1991; Tsuji i Ikada, 1993). Duran i companys de feina van informar de la dependència del pes molecular en la formació d'estereocomplex en unes proves que van realitzar l'any 2006. El resultat va ser similar a les esmentades anteriorment, que per trobar parelles homocristal·lines amb pesos moleculars elevats es requereix un alt rendiment mecànic, mentre que per trobar estereocomplex de baix pes molecular no es necessari un rendiment mecànic elevat ja que es forma fàcilment (Duran et al., 2006). Per tant, la selecció del mètode i les condicions del procés són crucials per a obtenir l'estereocomplex de PLA. Aquestes han estat:

- Realització del procés d'obtenció d'sc-PLA per precipitació en mesclar una proporció d'enantiòmers de PDLA i PLLA 1:1 amb dioxà.
- Utilització d'un pes molecular dels enantiòmers que afavoreixi unes bones propietats però també una facilitat de formació d'estereocomplex en el percentatge del producte final. Aquest pes molecular serà de 105 g/mol.

3.2.5.1. En estat sòlid (in bulk)

Aquest apartat ens dona idea de com es pot obtenir el producte final en estat sòlid.

3.2.5.1.1 Cristal·lització des de la fusió

En aquest procés hi ha quatre mètodes possibles:

- 1) Directe des de la fusió a una temperatura fixa (T_c)

Aquest mètode s'utilitza per traçar la proporció del creixement del diàmetre de les esferulites (G') i el seu període d'inducció (t_i). A la figura 28 s'observa que les esferulites amb presència d'estereocomplex tenen un elevat diàmetre i un baix període d'inducció en comparació amb les esferulites homocristal·lines.

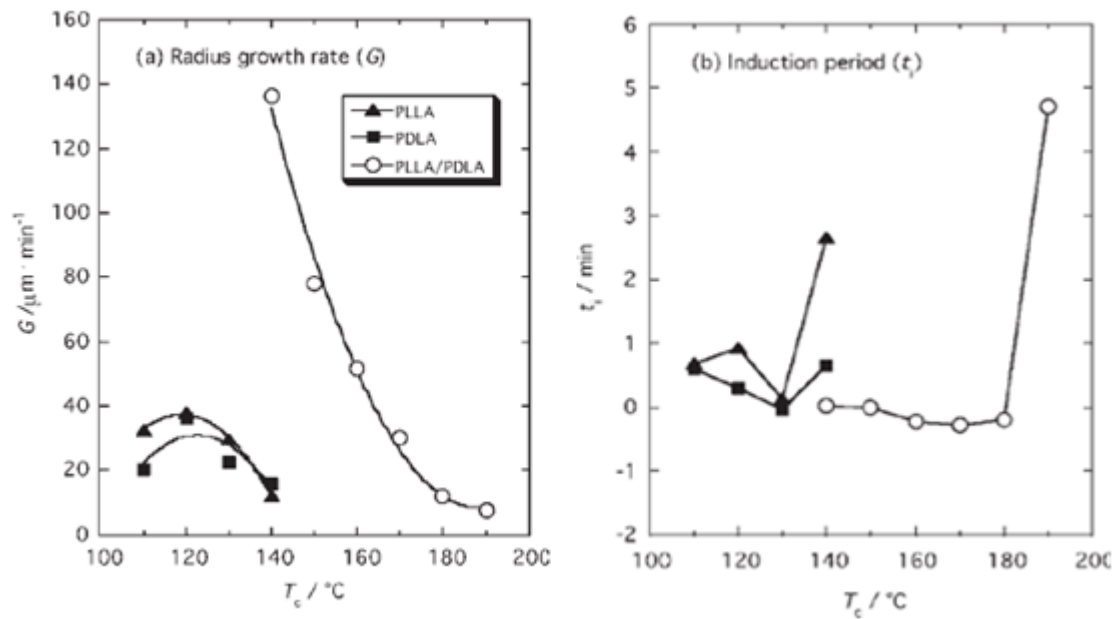


Figura 28. Creixement dels radis de les esferulites (G) i període d'inducció de la formació d'esferulites (t_i) de PDLA, PLLA i les seves mescles equimolars en funció de la temperatura de cristal·lització

2) A una temperatura fixa (T_c) després d'un quenching

En aquesta situació també s'observa una cosa similar en la formació del complex. Les interaccions intramoleculars entre els grups metil i carbonil dels homopolímers que formen l'estereocomplex provoquen una millora en la formació més ràpida d'esferulites i el creixement d'aquestes amb la unió als homopolímers corresponents (Zhang et al., 2005). Certes observacions amb el microscopi electrònic han confirmat que les esferulites d'estereocomplex són molt semblants a les de l'homopolímer.

En el procediment (1) i (2), els cristalls d'estereocomplex es fonen bàsicament per cristal·lització a T_c entre la temperatura de fusió dels homocristalls i dels cristalls d'estereocomplex.

3) Cristal·lització durant el refredament

S'observa cristal·lització epitaxial (Brochu et al., 1995) dels homocristalls de PLLA sobre les capes estereocristal·lines quan els polímers es mesclen en una proporció 4:1 i es refreden a una velocitat de 1-2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ des de la fusió (Soldara i Prud'homme, 1993).

4) Escalfant després d'un quenching²

Aquest procediment s'ha realitzat junt amb un mineral, un complex d'alumini d'un èster fosfòric combinat amb un derivat d'hidròxid, que millora en gran part la nucleació dels cristalls d'estereocomplex. Encara que, aquest compost mineral no pot eliminar les parts de formació d'homocristalls.

3.2.5.1.2 Durant la polimerització

Spinu et al. van proposar aquest mètode, que consisteix en polimeritzar enantiòmers de l'àcid làctic als polímers de PLA corresponents per formar l'estereocomplex, concretament els L-àcid làctic al PDLA i els D-àcid làctic al PLLA.

3.2.5.1.3 A través de la compressió

Bourque et al., Pelletier i Pézolet, al 2001, van veure que quan es barrejaven dues pel·lícules de PLLA i de PDLA es produïa estereocomplex de PLA a través de la compressió entre una i l'altre. Van realitzar un parell de proves (PM-IRRAS) on van poder observar un canvi en l'estructura i que es formava una doble capa d'estereocomplex [20].

3.2.5.1.4 A través de la orientació

Tsuji et al., l'any 1994, van informar que la cristal·lització entre el PLLA i PDLA millorava si l'extrusió es produïa a més temperatura. Quan s'augmenta la temperatura del flux a l'extrusió, provoca que s'expandeixin les cadenes o que augmenti la superfície de contacte entre les dues molècules, cosa que porta a una millor interacció entre les cadenes d'homopolímers. Això fa augmentar la cristal·linitat i la temperatura de fusió del material.

3.2.5.2. En solució

En aquest apartat es parla sobre com obtenir l'estereocomplex de PLA en solució, utilitzant un dissolvent en què els cristalls d'estereocomplex per la seva alta estabilitat són insolubles mentre que els homocristalls en són solubles. Els dissolvents més adequats per a realitzar aquest procediment són el cloroform i el dioxà. A més a més, quan s'aconsegueix tenir un

² Quenching: Tractament tèrmic consistent en un ràpid refredament per evitar processos de baixa temperatura indesitjables, com ara transformacions de fase. Això ho fa mitjançant la reducció de l'interval de temps pel qual aquestes reaccions indesitjables són termodinàmicament favorables i cinèticament possibles.

gruix elevat del cristall d'estereocomplex i només es solubilitza en dissolvents molt bons a temperatura ambient (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-isopropanol) i alta temperatura (Cloroform).

3.2.5.2.1 A una concentració fixa de polímer

Quan es té un polímer en dissolució, aquest no cristal·litza si la concentració no supera un nivell crític i particular de cada polímer. En el cas d'aquest treball, el nivell crític del cristall d'estereocomplex és menor que els nivells crítics dels homocristalls de PLLA o PDLA. Per tant, es pot realitzar l'experiment si es fa servir la concentració en que es troba entre mig d'aquest dos nivells crítics. D'aquesta manera, la concentració no seria suficient per la formació d'homocristalls però suficient pels cristalls d'estereocomplex. La formació dels cristalls d'estereocomplex precipiten en dissolucions diluïdes o bé del gel quan aquesta és més concentrada.

A la figura 29 es veu l'evolució de la terbolesa del medi en funció del temps per fer un seguiment dels cristalls precipitats d'estereocomplex en dissolucions diluïdes.

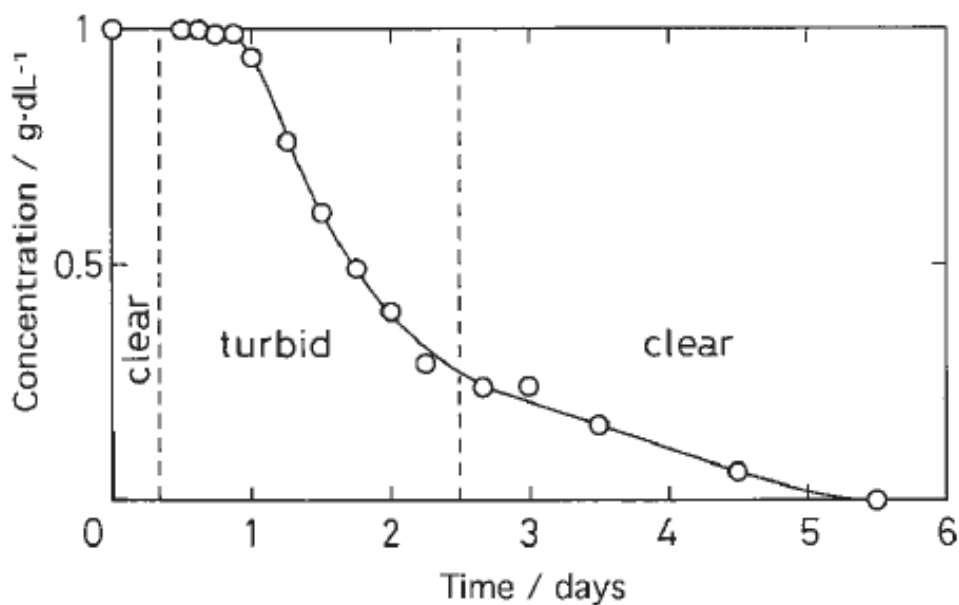


Figura 29. Concentració de polímer sobrenadant en solució d'acetonitril en funció del temps de complexació del PDLA i PLLA per 1 g/dL a 80°C [19]

La mida i la forma dels precipitats del producte depenen de certs paràmetres com ara la concentració dels homopolímers, el seu pes molecular i la temperatura de mescla. L'estereocomplex precipitat va unint-se i creixen en suspensió com es pot veure en el gràfic anterior. Quan es centrifuga una petita mesura del sistema, es pot veure que un cop sedimentat el producte, el sobrenadant queda totalment transparent.

Per altra banda, quan es tracta de dissolucions més concentrades, els cristalls d'estereocomplex actua com a nexes d'unió entre cadenes d'homopolímer (Murdonch i Loomis, 1988) (figura 30).

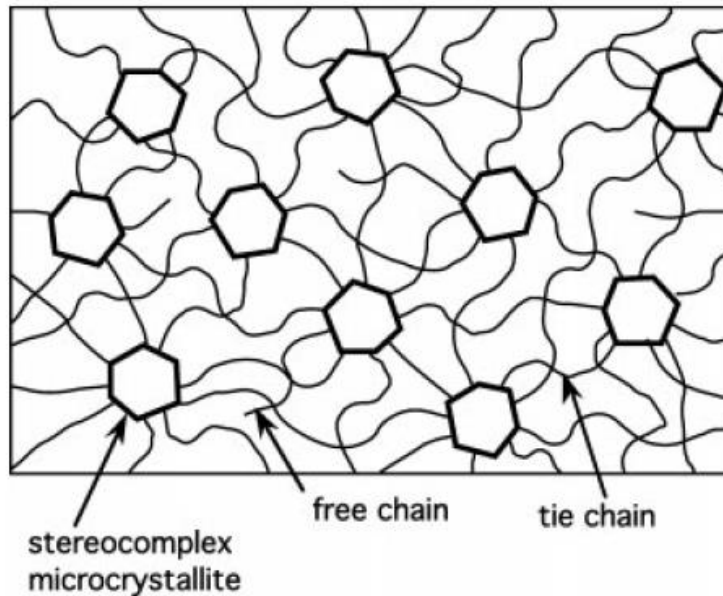


Figura 30. Fotografia SEM i possible estructura del gel d'sc-PLA sec [18]

3.2.5.2.2 Per casting

Aquesta tècnica consisteix en augmentar infinitament la concentració del polímer a partir d'una concentració inicial evaporant el dissolvent. Durant el transcurs de l'evaporació del dissolvent, la concentració de polímer supera el primer nivell crític, el de la formació de cristalls estereocomplexes, i seguidament supera el segon nivell crític, el de la formació dels cristalls d'homopolímer. Això confirma, en dissolucions equimolars de PLLA i PDLA i quan la velocitat d'evaporació és baixa, que predomina la formació de cristalls d'estereocomplex. En canvi, si l'evaporació es produeix de forma ràpida, la concentració de polímer passa directament al segon nivell crític, pel que en aquest cas confirma que predomina la formació d'homocristalls per davant dels cristalls d'estereocomplex.

3.2.5.2.3 Per difusió del dissolvent

Una mescla equimolar de PLLA i PDLA forma una fase insoluble precipitada que causa l'eliminació del dissolvent de la solució per difusió i el resultat és una ràpida cristallització. En aquest mètode, els paràmetres més representatius són els pesos moleculars dels homopolímers i la velocitat de cisallament de la concentració insoluble. Amb una alta taxa

de cisalla i una baixa concentració de polímers s'obté de forma predominant, cristalls d'estereocomplex.

3.2.5.2.4 Muntatge progressiu

Serizawa et al., al 2005, van observar en una microbalança de cristall de quars (QCM) la formació d'estereocomplex de forma progressiva. Això es va aconseguir en mesclar els dos enantiòmers en un dissolvent adequat que permetia la formació del polímer. A més, van veure que el PLLA s'unia de forma epitaxial a l'estereocomplex, tal com Brochu et al. van demostrar anteriorment.

3.2.6. Conformat del polímer

Quan es processen materials, s'ha d'anar en compte amb els factors més rellevants que poden afectar a l'estat final. Per una banda són els límits superiors de temperatura que comporten una degradació del material i, per l'altra, són els límits inferiors que deriven problemes d'homogeneïtat.

Les tècniques utilitzades en el conformat de l'estereocomplex de PLA encara s'estan estudiant a dia d'avui ja que és un compost molt actual i només hi ha una empresa al món que el comercialitza. Se sap que aquesta empresa fabrica el polímer per a fer teles de seients de cotxe i és processat per emmotllament d'injecció, tot i que l'estereocomplex utilitzat s'ha aconseguit en estat sòlid presentant una T_m de 210°C. Això significa que no es pot assegurar que tota l'estructura sigui sc-PLA, sinó que també podria contenir formes de PDLA, PLLA o PDLLA.

El processat de biopolímers és molt semblant al que utilitza el processat de polímers d'origen fòssil i els processos per extrusió són més efectius quan no es treballa en estat fos [21]. Per tant, es pot suposar que la tècnica de processament més eficients per obtenir l'sc-PLA, mantenint l'estructura del compost i sense modificar les propietats d'aquests, és per extrusió. També es tindrà en compte l'obtenció per injecció pel que s'ha comentat anteriorment.

S'ha de tenir en compte, que hi ha hagut molts intents d'obtenir l'estereocomplex en fos en varies investigacions però mai ha funcionat correctament, per això, es pot suposar que per obtenir una bona extrusió o injecció, s'ha de recórrer a una fusió parcial del material o bé fer un tractament previ, com afegir algun additiu químic que no deixés perdre la conformació d'sc-PLA en estat fos.

3.2.6.1. Extrusió

L'extrusió és un procés comú en el conformat dels materials termoplàstics. Les màquines que es troben en la indústria i que permeten fer aquest procés són les extrusores de cargol. Consisteixen en un recipient d'alta temperatura on al seu interior hi gira un cargol a partir d'un motor que permet fer fluir el polímer fos i proporcionar una sortida continua del producte.

Com es pot veure per la simple definició, en aquesta tècnica es veuria la conversió del material sòlid d'estereocomplex a una fase fosa dins l'extrusora, on normalment és la conversió de resines d'un plàstic en films o fibres.

3.2.6.2. Injecció de polímers

L'emmotllament per injecció és un procés de conformat dels materials termoplàstics. Les màquines d'injecció permeten l'extrusió del material, una injecció de la massa fosa en un motlle i un refredament de la peça obtinguda. Són molt semblants a les màquines extrusores de cargol, però en aquest cas el cargol, a més a més de girar contínuament, es mou endavant i endarrere segons els passos del cicle d'emmotllat. El motlle on s'injecta el polímer disposa d'un sistema de refrigeració per al control del refredament i solidificació del material.

Per a poder realitzar aquesta tècnica de conformat ha de ser possible la seva extrusió i sempre ha d'omplir totalment el motlle per obtenir la peça desitjada de forma correcta.

3.3. Recuperació dissolvent

En aquest treball, l'objectiu principal és obtenir una gran quantitat d'estereocomplex de PLA a partir d'una precipitació en dissolució en mesclar PLLA i PDLA amb dioxà. Com que també es necessita una gran quantitat de dissolvent per realitzar aquest procés, i aquest sigui útil per a una següent vegada, es decideix recuperar-lo.

Quan el procés de reacció finalitza, s'obté una mescla heterogènia que està composta pel producte desitjat, l'estereocomplex de PLA. No obstant, també hi conté dissolvent i una petita part dels enantiòmers de PLA utilitzats. Per aquesta raó, es considera que de la mescla final en surten dues fases, la soluble i la insoluble del dissolvent. Per aquest motiu i per complir amb els objectius previstos del treball, s'ha de realitzar dues operacions de separació.

3.3.1. Separació mescla heterogènia

En primer lloc s'ha de realitzar una operació de separació de la mescla heterogènia per obtenir la fase insoluble que correspon a l'estereocomplex de PLA. El mètode utilitzat ha estat la centrifugació, que consisteix en separar la fase soluble de la insoluble aprofitant la diferència de densitats. D'aquesta manera s'aconsegueix separar la major part de fase soluble de l'sc-PLA, on aquest seguidament se li realitza una evaporació al buit per eliminar les restes de dissolvent que pugui contenir i veient que es perd una petita part d'aquest en la seva recuperació.

3.3.2. Separació mescla homogènia

En segon lloc es vol aconseguir separar el dissolvent de la fase soluble, que conté aquest i part d'estereocomplex i enantiòmers inicials de PLA. El mètode de separació utilitzat per a recuperar el dissolvent de la mescla homogènia ha estat una destil·lació, que a partir dels diferents punts d'ebullició dels compostos que té la fase soluble, s'escalfa, i el del punt d'ebullició més baix es vaporitza. Llavors, el vapor passa per un tub refrigerat, que aquest el condensa i es recull el líquid resultant en un recipient, recuperant així el dissolvent. Aquesta destil·lació es duu a terme en un rotavapor.

Aquest procediment s'ha de fer varies vegades ja que s'ha utilitzat una gran quantitat de dissolvent. Cada vegada, s'ha aprofitat per treure una sèrie d'ependorfs de dioxà, el líquid resultant de la destil·lació. Tenint en compte que es té una petita quantitat del dioxà pur, es pot fer una comparació amb espectroscòpia IR per avaluar el dioxà obtingut a partir de la destil·lació.

4. Materials i equips

4.1. Reactius

Els reactius que s'han fet servir per realitzar l'experiment són els següents:

- 1,4-Dioxà anhidre estabilitzat amb 25ppm de BHT, Panreac®. Aquest s'ha utilitzat com a dissolvent dels polímers PDLA i PLLA per poder realitzar el procediment experimental a 25 i 80 °C.
- PDLA i PLLA: Són polímers de 145000 g/mol i 120000 g/mol, respectivament. El PLLA conté una puresa superior al 99,5% (la quantitat de PDLA com a impuresa és menor del 0,5%). Per la mateixa raó, el PDLA conté una puresa superior al 99,5%. Els dos productes han estat obtinguts gràcies a l'empresa Ercros®.

4.2. Equipament de laboratori

L'equipament que s'ha emprat per realitzar l'experiment al laboratori ha estat el següent:

Agitador mecànic: de la casa IKA® model RW 20 digital, utilitzat per a realitzar una dissolució, prèvia a la mescla, d'un dels homopolímers amb el dissolvent. També és molt important ja que aquest agita el sistema durant tot el període de temps en que transcorre el procés de formació de l'sc-PLA.

Agitador magnètic: de la casa IKA® model C-MAG HS 7, utilitzat per obtenir una dissolució d'un dels dos homopolímers amb el dissolvent el qual necessita un augment de temperatura per a augmentar la velocitat de reacció ja que la solubilització no és instantània.

Manta calefactora: de la casa BPV®, utilitzada durant el llarg del procés de reacció per a mantenir la temperatura necessària al sistema.

Termoparell: és un sensor electrotèrmic de la casa J.P.Selecta®, utilitzat per mesurar contínuament la temperatura del sistema, per així assegurar que la temperatura és constant durant tot el procés.

Campana extractora de gasos: de la casa Flores Valles®, utilitzada per a evitar una contaminació, inhalació o respiració al laboratori dels gasos despresos que puguin ser perjudicials.

Centrifugadores: S'utilitza una centrifugadora BPV® diàriament per als eppendorfs de 2mL de capacitat per a separar la fase insoluble de la soluble. Tot i que el dia que finalitza el procés de reacció, s'ha de centrifugar una quantitat molt elevada de producte i és necessari l'ús d'una centrifugadora de la casa Sigma® model 6K 10 de capacitats més elevades per poder separar la fase insoluble de la soluble.

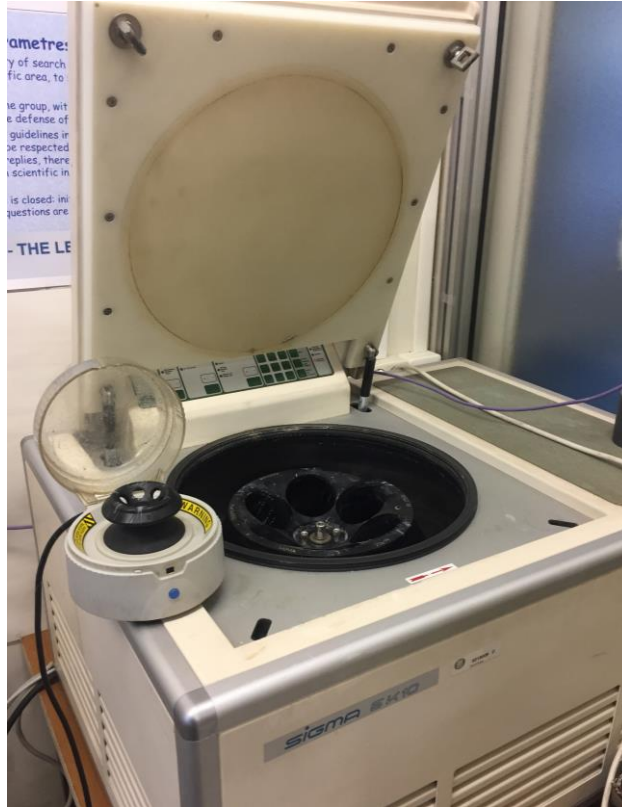


Figura 31. Centrifugadores que han estat necessàries durant el procediment experimental

Balança digital científica: de la casa Scalatec® model SBA 31, utilitzada per a poder fer les preparacions de les dissolucions prèvies a la mescla i per poder realitzar les diferències entre els pesos dels eppendorfs amb la fase insoluble de quan estan buits.

Dessecador: utilitzat per a poder fer el buit i assegurar que les mostres estan perfectament seques, sense contenir dissolvent.

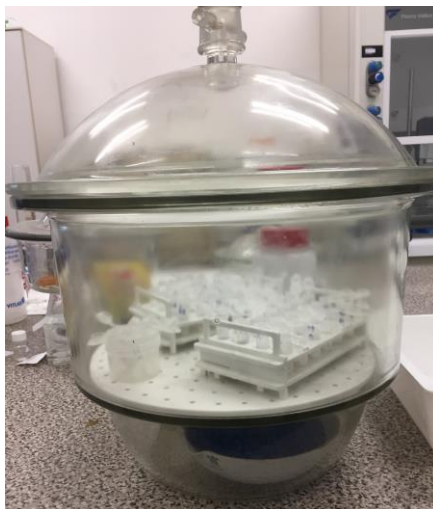


Figura 32. Dessecador utilitzat per fer el buit i assecar les mostres completament

Rotavapor: de la casa IKA® model RV10 basic, utilitzat per a poder realitzar una destil·lació de la fase soluble per a poder recuperar el dissolvent utilitzat.

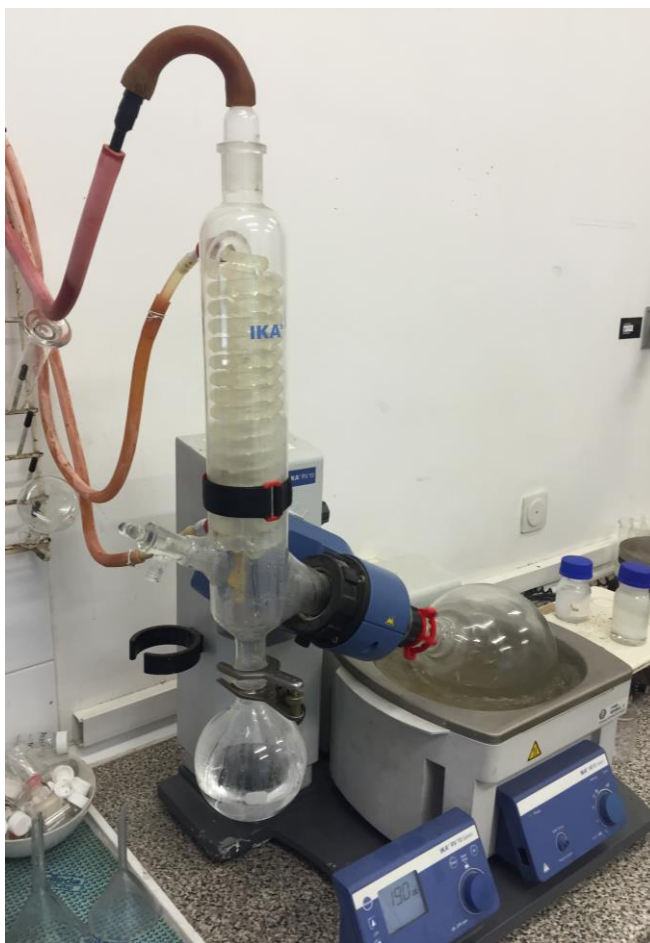


Figura 33. Rotavapor emprat per a recuperar el dissolvent de la fase soluble

4.3. Aparells de laboratori

A continuació s'esmenta els diferents aparells de laboratori que s'han fet servir al llarg del treball:

Espectroscòpia d'infraroig (IR): S'ha utilitzat un espectròmetre d'ona infraroja de la casa Perkin Elmer® model Spectrum two, amb unitat UART. Aquesta tècnica ha servit per observar dos aspectes molt importants en aquest treball. Per una banda, s'ha fet un estudi de la forma que presenta el dioxà destil·lat, dels dos casos que s'ha dut a terme l'experiment, i la seva semblança amb el de referència. Per l'altra, s'ha realitzat l'estudi de formació de l'estereocomplex de PLA mirant els seus pics característics dels grups metil i carbonil de la fase soluble i insoluble per una concentració d'aproximadament 10 g/dL, cada tres o quatre dies en que anava transcorrent l'experiment. També, s'ha estudiat la fase soluble ja que per inducció en la recristal·lització podria formar estereocomplex.



Figura 34. Espectrofotòmetre d'infraroig utilitzat per a caracteritzar

Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC): Per dur a terme aquesta tècnica s'ha fet servir un equip de calorimetria diferencial de la casa Perkin Elmer® model DSC 8000. A continuació es mostra el programa tèrmic utilitzat d'aquest aparell per veure l'energia emesa/absorbida de les mostres:

- 1) Etapa dinàmica: de 30 a 250°C amb un pas de 10°C/min
- 2) Etapa isotèrmica: 2 min a 250°C
- 3) Etapa dinàmica: de 250 a 30°C amb un pas de 10°C/min

- 4) Etapa isotèrmica: 1 min a 30°C
- 5) Etapa dinàmica: de 30 a 250°C amb un pas de 10°C/min

L'aparell ha permès obtenir el grau de puresa de les partícules precipitades del PLA estereocomplexat. S'ha realitzat una prova de les mostres obtingudes de cada producte final de la fase insoluble per una concentració aproximadament 10 g/dL.

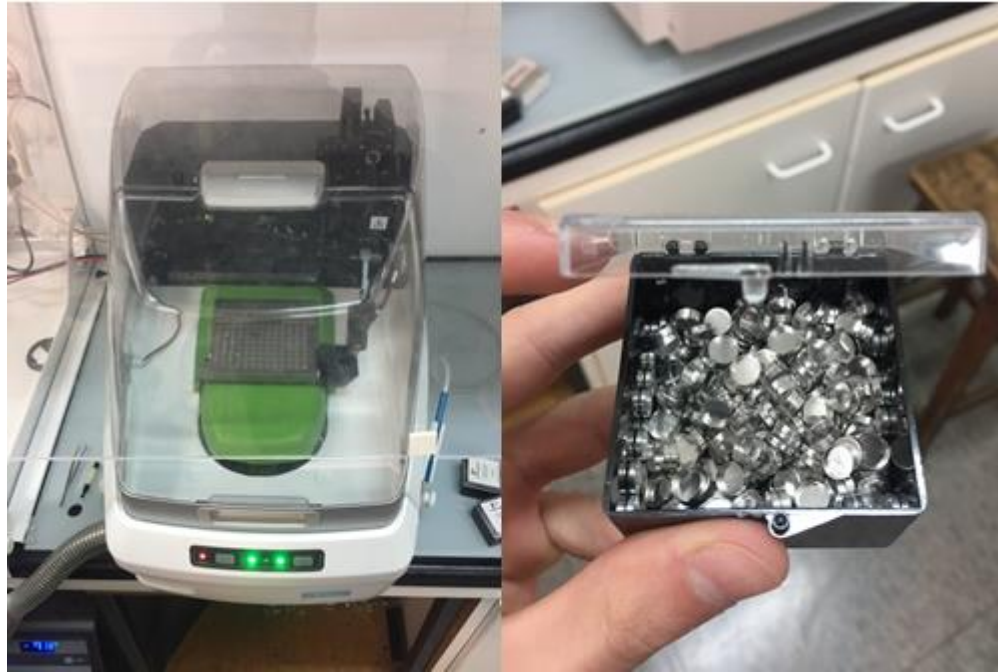


Figura 35. Aparell i porta-mostres emprades per realitzar una calorimetria diferencial d'escombrat

Microscopi electrònic de rastreig (SEM): S'ha fet servir un microscopi que pertany al departament de ciències de materials i enginyeria metal·lúrgica de la UPC per poder observar les mostres obtingudes del PLA estereocomplexat.

Per fer aquest estudi és necessari que la mostra sigui conductora, per tant, es realitza un procés previ de metal·lització de la mostra per a què pugui ser analitzada. Quan la mostra està recoberta per una placa metàl·lica, s'introdueix a l'interior del microscopi on abans d'analitzar s'hi fa el buit per tenir un medi conductor dels electrons perquè realitzin la seva funció. Els electrons tenen l'objectiu d'interaccionar amb la mostra, dispersar-se i ser localitzats pel detector del microscopi el qual es capaç de projectar els resultats de l'estructura atòmica de la mostra.



Figura 36. Microscopi electrònic de rastreig utilitzat per a caracteritzar l'estereocomplex

Cromatografia de permeabilitat en gel (GPC): Per aquesta tècnica s'ha utilitzat un equip GPS de la casa Agilent Technologies® model 1260 infinity. Aquesta tècnica que utilitza les columnes de GPC, un gel porós, separa macromolècules dissoltes per la diferència de grandària. A partir d'aquesta tècnica es pot mesurar el pes molecular, entre altres propietats.

S'ha realitzat una cromatografia de diverses mostres de PLA per poder obtenir una comparació entre els resultats obtinguts dels seus pesos moleculars. Per dur a terme aquest estudi i iniciar el procés de l'aparell, prèviament s'ha de pesar les mostres entre 1,0 - 2,5 mg i dissoldre-les en 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol.



Figura 37. Cromatògraf amb una columna de GPC utilitzat per determinar els pesos moleculars

5. Procediment experimental

5.1. Resum

Com s'ha esmentat a la part teòrica, l'estereocomplex de PLA es pot aconseguir amb l'ajut d'un dissolvent o bé sense aquest. En aquest cas, s'ha utilitzat un dissolvent, concretament l'1,4-dioxà, que permet una formació més fàcil de la fase cristal·lina sc-PLA ja que les cadenes del PDLA i del PLLA tenen una major mobilitat i afavoreixen la reacció física de la mescla que en estat sòlid.

El procés experimental consisteix en obtenir una gran quantitat de l'sc-PLA a partir d'una mescla equimolar de PDLA i PLLA per una concentració de 10 g/mol. Les dues dissolucions es preparen separatament, i un cop dissoltes amb l'ajut d'agitació magnètica i mecànica, es posen dins un reactor amb un muntatge d'agitació i temperatura, que permet duu a terme la reacció durant aproximadament 20 dies, per així obtenir finalment, el producte desitjat.

En aquest procés, s'ha utilitzat una gran quantitat de dissolvent, el qual es recupera a partir d'una destil·lació.

5.2. Elaboració

Aquest procés experimental es realitza dues vegades, una a 25°C i l'altra a 80°C, on la durada ha estat de 17 dies i de 25 dies, respectivament.

En general, a les dues temperatures s'ha realitzat bàsicament el mateix, però a continuació es comenten per separat ja que hi ha algunes diferències.

5.2.1. 1a obtenció sc-PLA

La primera obtenció d'estereocomplex s'ha dut a terme a temperatura ambient, a 25°C. Seguidament es descriu les diferents etapes o passos que s'han fet.

Preparació de dissolucions mares

A partir de les dissolucions mares s'ha de realitzar la mescla equimolar dels dos enantiòmers de PLA per una concentració del 10% p/v per a que s'obtingui l'estereocomplex desitjat.

En aquest cas, s'ha fixat la obtenció de 300g d'estereocomplex, el que significa realitzar dues dissolucions mares on a cadascuna d'elles hi contingui 150g d'un dels polímers de PLA i 1,5L de dissolvent.

$$\frac{160g \text{ PDLA}}{1,5L \text{ dioxà}} + \frac{160g \text{ PLLA}}{1,5L \text{ dioxà}} \rightarrow \frac{320g \text{ scPLA}}{3L \text{ dioxà}}$$

Equació 2. Càlcul del contingut del sistema a partir de les dissolucions mares

Quan s'ha realitzat les pesades dels reactius, es barregen amb el dissolvent i es dissolen amb l'ajut d'agitadors. Aquest procés no és immediat i pot arribar a tenir una durada d'unes 12 hores, tot i que es pot elevar la temperatura per augmentar la velocitat de solubilització. A més, s'ha de realitzar de forma aïllada per evitar pèrdues del dissolvent.

Preparació del muntatge

El procés experimental s'ha de realitzar a temperatura constant, a un sistema capaç de tenir el volum necessari i amb una agitació constant. Per tant, s'ha hagut de pensar en un bon sistema de treball per poder fer possible l'obtenció de l'estereocomplex.

El muntatge s'ha realitzat a l'interior de la campana de gasos que consisteix en una manta calefactora, un termoparell, un baló, un agitador mecànic i l'estructura que manté aquest últim (figura 38).

Un cop es té el muntatge i les dissolucions mares apunt, ja es pot iniciar la mescla per obtenir el producte desitjat.

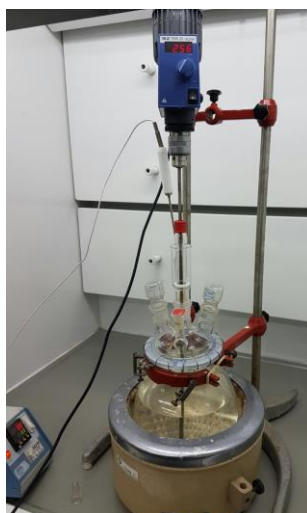


Figura 38. Muntatge del sistema utilitzat per a obtenir el primer precipitat d'estereocomplex

Prendre dues mostres de la mescla

Quan la reacció ha començat, diàriament es treuen dues mostres de la mescla per poder estudiar l'evolució de la formació de l'estereocomplex. Aquestes dues mostres s'extreuen de l'interior del baló a partir d'una pipeta Pasteur i s'introdueixen per separat dins d'un eppendorf de 2mL de capacitat, els quals han estat pesats i anotats prèviament.



Figura 39. Eppendorf i pipeta Pasteur emprats per a prendre mostres cada dia del procés

A més, per confirmar que el sistema es troba tancat correctament, s'olora al voltant per si es detecta dioxà.

Centrifugació de les mostres

Una vegada es tenen els eppendorfs plens de mostra, es col·loquen a una centrifugadora per a centrifugar el contingut durant uns 60min a la temperatura de reacció, en aquest cas a 25°C, fins que es vegi una clara separació de la part insoluble de la soluble.



Figura 40. Centrifugació del contingut dels eppendorfs

Finalitzada aquesta centrifugació, es posa la part soluble de la mescla dels eppendorfs a uns altres de buits. Tots ells es deixen oberts a dins la campana extractora de gasos fins passat almenys 5 dies perquè el dissolvent es vagi evaporant.

Rentat d'una mostra i centrifugat d'aquesta

Una de les dues mostres que conté la part insoluble de la mescla s'hi realitza un rentat amb el dissolvent utilitzat per veure alguna diferencia respecte l'altra mostra. Quan es produeix aquest rentat és possible que es torni a barrejar tot, la qual cosa es torna a centrifugar per separar les fases. En aquest cas, la fase soluble resultat no es guarda i la fase insoluble es deixa oberta dins de la campana extractora.

Assecatge de les mostres

Quan el procés es considera que ha finalitzat, es té quatre eppendorfs per dia de pressa de mostres. Per poder tornar a pesar aquests eppendorfs per saber el contingut de fase insoluble que hi ha a cadascun d'ells, s'ha de realitzar un assecatge al buit per assegurar que s'ha evaporat tot el dissolvent.

Caracteritzar els percentatges de fase insoluble

Per a caracteritzar els percentatges de fase insoluble simplement s'han de pesar els eppendorfs assecats al buit i anotar-los per a poder fer la diferència amb el pes inicial i llavors realitzar el càlcul.



Figura 41. Dessecador utilitzat per fer el buit i assecar totalment les mostres

Última centrifugació i assecatge

Un cop ha finalitzat la reacció en la qual apareix l'estereocomplex que es volia obtenir, s'ha de realitzar el mateix procediment que amb les mostres per obtenir la fase insoluble.

Per tant, es fa servir una centrifugadora per altes quantitats de volum per a poder centrifugar el producte obtingut al llarg dels 17 dies. D'aquest procés de separació de fases s'obté una gran quantitat de fase insoluble que patirà un assecatge el buit i una gran quantitat de fase soluble que realitzarà una destil·lació.

Recuperació del dissolvent

Quan s'ha separat tota la fase soluble del producte final es procedeix a fer una destil·lació per a recuperar el dissolvent inicial. Aquesta operació es duu a terme diverses vegades ja que es té un gran volum de fase soluble a partir d'un rotavapor.

Resultat final

En aquesta primera part del procés experimental, s'ha obtingut una última pesada del producte final de 290g d'estereocomplex de PLA. A 25°C, es pot deduir un rendiment del 90% del producte inicial utilitzat.

$$\text{Rendiment} = \frac{290g \text{ scPLA}}{320g \text{ PLA}} \cdot 100 = 90,63 \%$$

Equació 3. Càlcul del rendiment del producte final en estereocomplex

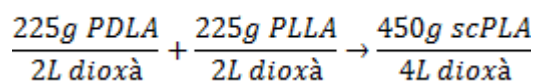
5.2.2. 2a obtenció de sc-PLA

La segona obtenció d'estereocomplex s'ha dut a terme a una temperatura de 80°C. A continuació es descriu les diferents etapes o passos que s'han seguit.

Preparació dissolucions mares

De la mateixa manera, a partir de les dissolucions mares s'ha de fer la mescla equimolar del PDLA i del PLLA per una concentració aproximadament del 10% per a obtenir l'sc-PLA.

En aquest segon cas, s'ha volgut obtenir 450g d'estereocomplex, el que significa preparar dues dissolucions mares on a cadascuna d'elles hi contingui 225g d'un dels dos enantiòmers del PLA i 2L de dissolvent.



Equació 4. Càlcul del contingut del sistema a partir de les dissolucions mares

I com l'altra vegada, quan s'han pesat els reactius, es barregen amb el dissolvent i es dissolen gràcies als agitadors. Aquest procés com ja s'ha dit, no és immediat, i es pot arribar a tenir una durada d'unes 24 hores ja que aquest cop es té més massa inicial. També, s'ha d'anar amb compte que es faci de forma aïllada per evitar pèrdues per evaporació del dissolvent.

Preparació del muntatge

La segona preparació de muntatge ha estat molt més ràpid ja que s'ha pogut aprofitar l'anterior, tot i que, realitzant les tasques de neteja corresponents al baló, pala de l'agitador, etc.

Per tant, amb el segon muntatge apunt i les dissolucions corresponents, es posa en marxa la segona reacció tenint en compte que la manta calefactora doni 80°C de temperatura al sistema.



Figura 42. Muntatge del sistema utilitzat per a obtenir el segon precipitat d'estereocomplex

Prendre dues mostres de la mescla

Com s'ha fet al primer procés experimental, diàriament es treuen dues mostres de la reacció però quan aquesta presenta precipitat ja que en aquest segon cas, la primera mostra de precipitació de la fase insoluble no és fins al quart dia. De la mateixa manera, amb la pipeta Pasteur es prenen les dues mostres de l'interior del baló i s'introdueixen a uns eppendorfs de 2mL que prèviament han estat pesats i anotats.

També, per confirmar que el sistema on succeeix la reacció es troba tancat correctament, s'olora al voltant per si es detecta dioxà en l'aire.

Centrifugar les mostres

Aquesta vegada, la centrifugació dels eppendorfs per no canviar les condicions del sistema, es treballa dins d'una estufa a una temperatura molt similar al de la reacció. Passats els aproximadament 60min i veient una clara separació de la fase soluble de la insoluble es separen les dues parts amb dos eppendorfs addicionals. Tots ells, es deixaran oberts altra vegada dins de la campana extractora de gasos com a mínim 5 dies perquè així el dissolvent es va evaporant.

Rentat d'una mostra i centrifugat d'aquesta

Aquest procés és exactament igual a la primera vegada, però realitzant la centrifugació a l'estufa d'una de les dues mostres que conté part insoluble amb el rentat de dissolvent per a no canviar les condicions anteriors. En aquest cas, la fase soluble resultant tampoc es guarda, es deixa evaporar a la campana de gasos dins d'un recipient buit, mentre que la fase soluble també es deixa oberta a la campana extractora com la mostra que no s'ha rentat amb dissolvent.

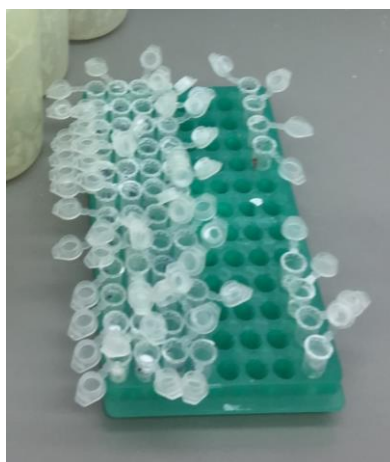


Figura 43. Mostres de les fases que estan deixant evaporar el dissolvent

Assecatge de les mostres

De la mateixa manera, quan el procés ha finalitzat, es tenen diversos eppendorfs que contenen fase insoluble els quals s'hi realitza un assecatge al buit per assegurar que no hi queda dissolvent.

Caracteritzar els percentatges de fase insoluble

Com a l'anterior vegada, per a caracteritzar els percentatges de fase insoluble simplement s'han de pesar els eppendorfs assecats al buit i anotar-los per a poder fer la diferència amb el pes inicial d'aquests i llavors realitzar el càlcul.

Última centrifugació i assecatge

Novament, quan ha finalitzat la reacció de formació d'estereocomplex de PLA s'ha de realitzar una operació de separació de les fases. Per tant, es fa servir una centrifugadora per altes quantitats de volum i que es pugui controlar la temperatura. D'aquesta centrifugació s'obté les dues fases per separat, una per poder-la assecar i estudia i l'altra per poder realitzar una destil·lació.

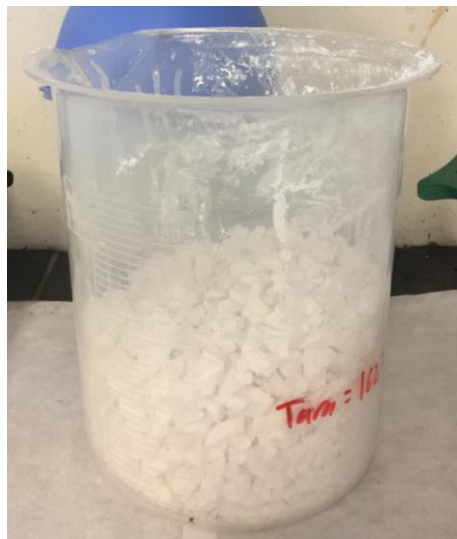


Figura 44. Estereocomplex de PLA previ a l'assecamment

Recuperació del dissolvent

Per recuperar el dissolvent, s'utilitza el rotavapor com a l'anterior vegada, a partir de fer una destil·lació en diverses etapes de la fase soluble resultant de la última centrifugació.

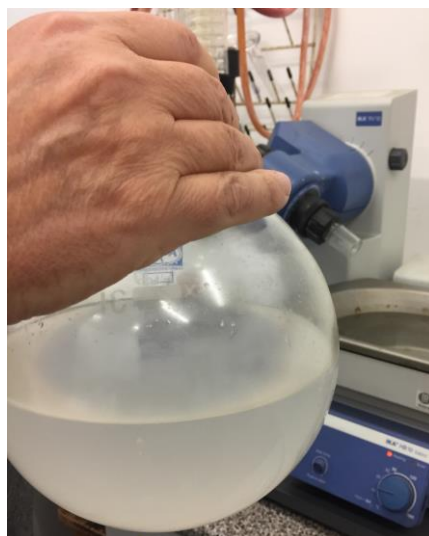


Figura 45. Fase soluble final prèvia a la destil·lació

Resultat final

En aquesta segona part del procés experimental, s'ha obtingut una pesada final de 300 g aproximadament d'estereocomplex de PLA. Per tant, realitzant el procediment a 80°C, s'obté un rendiment del 66% del producte inicial utilitzat.

$$\text{Rendiment} = \frac{300g \text{ scPLA}}{450g \text{ PLA}} \cdot 100 = 66,67 \%$$

Equació 5. Càlcul del rendiment del producte final en estereocomplex

6. Resultats

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts del procés experimental. Aquests mostren la cinètica de formació de l'estereocomplex de PLA a partir de les mostres extretes diàriament i utilitzant diferents tècniques de caracterització s'ha avaluat el producte final. Les tècniques emprades han estat la cromatografia de permeabilitat en gel (GPC), l'espectroscòpia infraroja (IR), la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) i el microscopi electrònic de rastreig (SEM).

Per altra banda, s'ha utilitzat una espectroscòpia d'infraroig per realitzar varies proves al dioxà extret de la destil·lació de la fase soluble per veure si la recuperació ha estat de forma correcta.

6.1. Cromatografia de permeabilitat en gel (GPC)

Els resultats generats per la cromatografia de permeabilitat en gel consisteixen en una gràfica comparativa on es pot veure les diferències en els pesos moleculars dels dos enantiòmers utilitzats, LL650 i LD600, i les dues formes complexes obtingudes en aquest treball a les temperatures de 25°C i 80°C (figura 46).

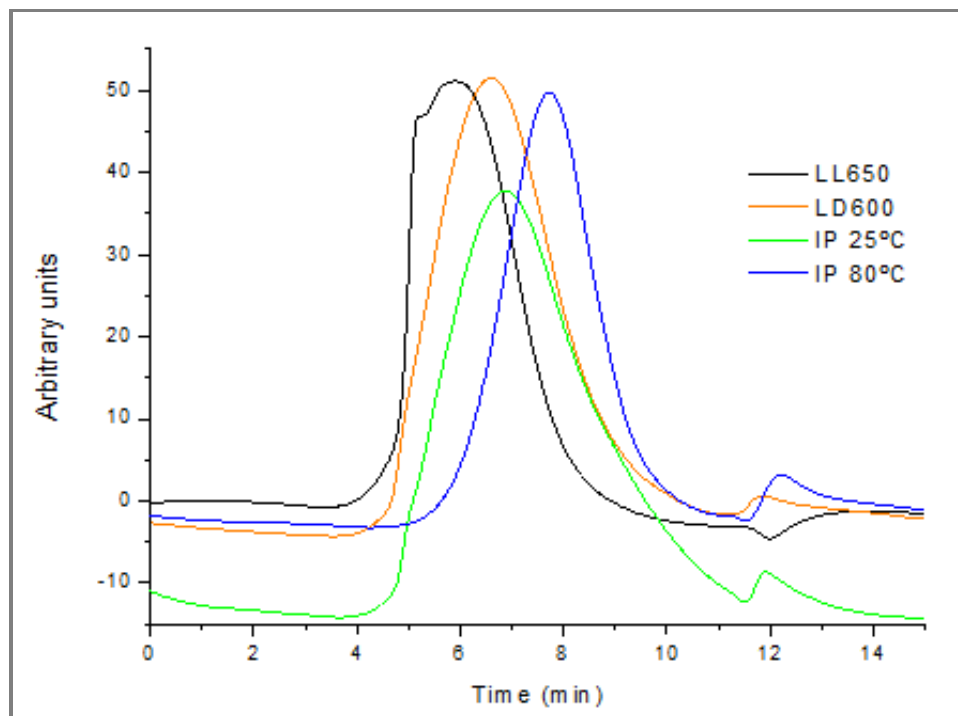


Figura 46. Evolució del pes molecular de les fases insolubles i enantiòmers de PLA en funció del temps

A partir d'aquesta tècnica de caracterització s'ha pogut veure clarament que les corbes dels dos enantiòmers de PLA són molt semblants a diferència de les corbes obtingues dels PLA estereocomplexats.

Com que l'estereocomplex és una unió dels dos possibles homopolímers del PLA, la corba resultant hauria de ser molt més similar a les que presenten aquestes. Per això, es creu que ha succeït una reacció química no desitjada durant el procés. La causa més probable és que hagi hagut una descomposició química en què el producte es separa en parts més simples. Aquest motiu explicaria que la corba de la fase insoluble de 80°C es vegi clarament desplaçada cap a la dreta a diferència de les altres corbes. A més a més, si s'observa amb atenció la corba de la fase insoluble a 25°C, es veu que té una amplada superior a les altres. Aquest succés també podria ser causat per la degradació del compost, el que retarda la sortida d'aquest de la columna del cromatògraf.

Posteriorment, s'ha procedit a fer el càlcul a partir els resultats de les corbes i s'ha obtingut els valors dels pesos moleculars en número. Els resultats del PLLA, PDLA, sc-PLA a 25°C i sc-PLA a 80°C han estat 110, 70, 80 i 45 kg/mol respectivament. Confirmant d'aquesta manera que l'sc-PLA pateix una clara degradació quan el producte final s'obté a una temperatura de 80°C.

6.2. Fase insoluble

En aquest treball, la fase insoluble de la mescla és el principal producte desitjat. A més, en aquest apartat de resultats es donen les dues cinètiques de formació del producte a les dues temperatures en que s'obtenen a partir de fer un seguiment dels percentatges de la fase insoluble.

Recordar que hi ha dos resultats per a cada temperatura ja que s'ha realitzat un procés addicional, neteja de la fase insoluble utilitzant el dissolvent emprat, per veure si variava l'aspecte de la cinètica.

6.2.1. Percentatge fase insoluble a 25°C

Els percentatges de les fases insolubles de cada dia a la temperatura de 25°C han estat els següents:

Taula 5. Evolució de les dues mesures de la fase insoluble a 25°C

t (dies)	IP (%) A	IP (%) B
0	0,00	0,00
1	17,70	16,60
2	35,40	34,50
3	50,00	49,10
4	58,81	57,85
5	64,72	65,16
6	71,05	68,16
7	75,48	73,74
8	81,70	77,30
9	83,90	81,00
10	84,47	82,00
11	85,70	84,10
12	87,32	87,31
13	89,27	88,58
14	89,75	89,67
15	91,20	90,40
16	92,50	91,90
17	93,15	93,10

Si es realitza un gràfic dels percentatges de la fase insoluble en funció del temps es pot observar el que es té a la figura 47.

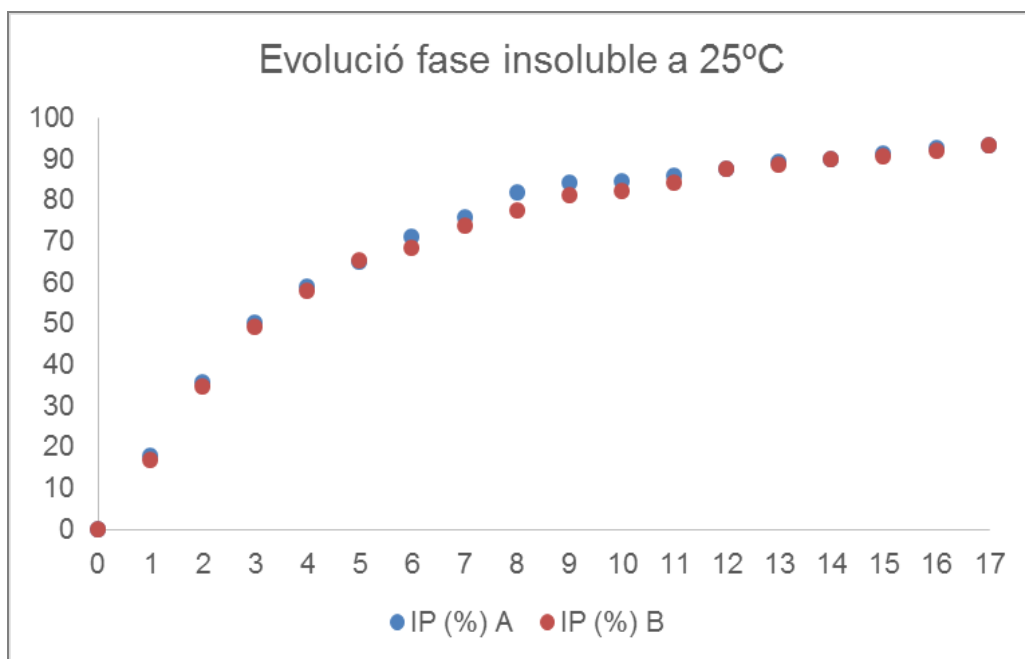


Figura 47. Evolució de les fases insolubles en funció del temps

En la funció de la cinètica de formació anterior, es pot veure una ràpida evolució de la fase insoluble ja que en poc temps en presenta un percentatge molt significatiu.

6.2.2. Percentatge fase insoluble a 80°C

Els percentatges de les fases insolubles de cada dia a la temperatura de 80°C han estat els següents:

Taula 6. Evolució de les dues mesures de la fase insoluble a 80°C

t (dies)	IP (%) A	IP (%) B
0	0,00	0,00
1	0,00	0,00
2	0,00	0,00
3	0,00	0,00
4	2,00	1,80
5	4,21	3,76
6	9,40	7,83
7	10,54	9,67
8	16,60	15,43
9	18,92	16,78
10	25,34	24,21
11	39,95	35,33
12	48,76	47,32
13	53,33	51,81
14	56,76	56,45
15	59,67	57,43
16	60,76	59,28
17	64,55	63,95
18	66,48	66,67
19	68,81	68,52
20	70,86	69,48
21	70,98	70,23
22	71,82	69,98
23	72,73	70,29
24	73,45	72,59
25	74,67	73,76

Realitzant un gràfic, a la figura 48 es pot observar els percentatges anteriors en funció del temps.

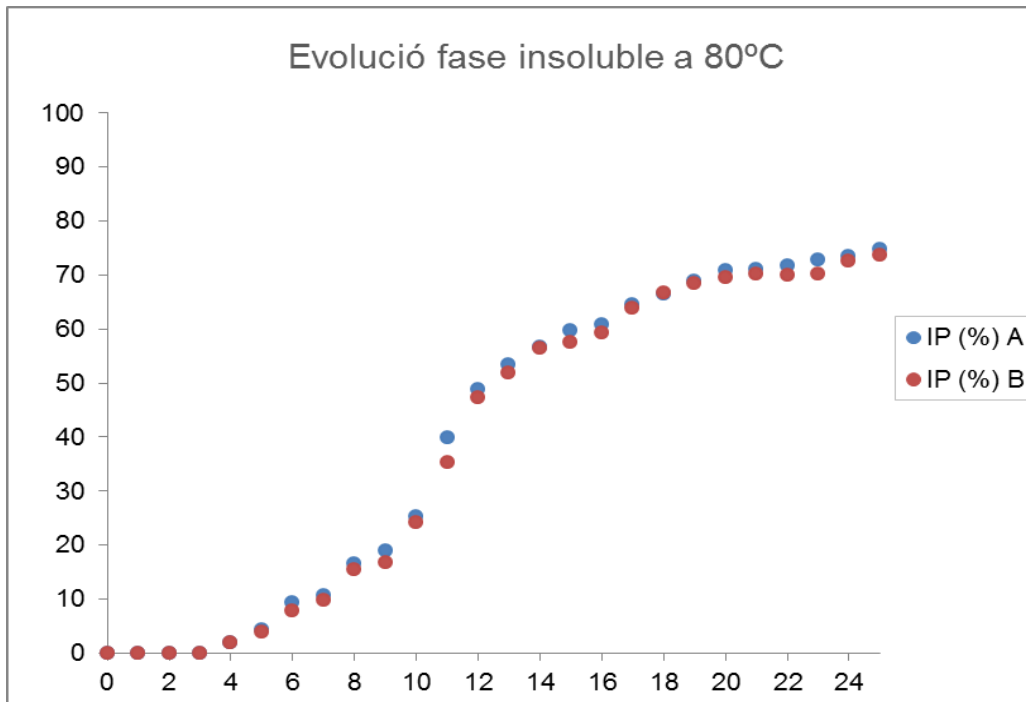


Figura 48. Evolució de les fases insolubles en funció del temps

En la cinètica de la formació de la fase insoluble anterior, es veu un augment del període d'inducció que comporta una evolució més lenta a temperatures baixes fins a un valor estable.

6.2.3. Comparació

Realitzant una comparació entre les dues funcions obtingudes a dues temperatures diferents, comentar que com més alta és la temperatura, l'evolució del percentatge de fase insoluble presenta un període d'inducció més alt. Per altra banda, si es realitza el procés a temperatura ambient s'obté més percentatge de producte final que a la temperatura de 80°C. Això és a causa de la dificultat a partir d'un cert producte final de formar unitats de nucleació.

Si es realitza una comparació respecte l'aspecte visual que tenia els dos sistemes de reacció, es podia veure clarament una diferenciació en el color de la mescla (figura 49). En el cas que es va dur a terme a 25°C, el color era més transparent que quan es va realitzar a 80°C. En polímers per fer una primera avaluació qualitativa i visual d'una reacció, es coneix que quan el color és transparent la major part del contingut és amorf, mentre que si el color és més opac significa que és cristal·lí. Per tant, quan la reacció succeeix a 80°C no s'obté tant percentatge final de producte, però s'assegura una millor cristallinitat dels cristalls d'estereocomplex.

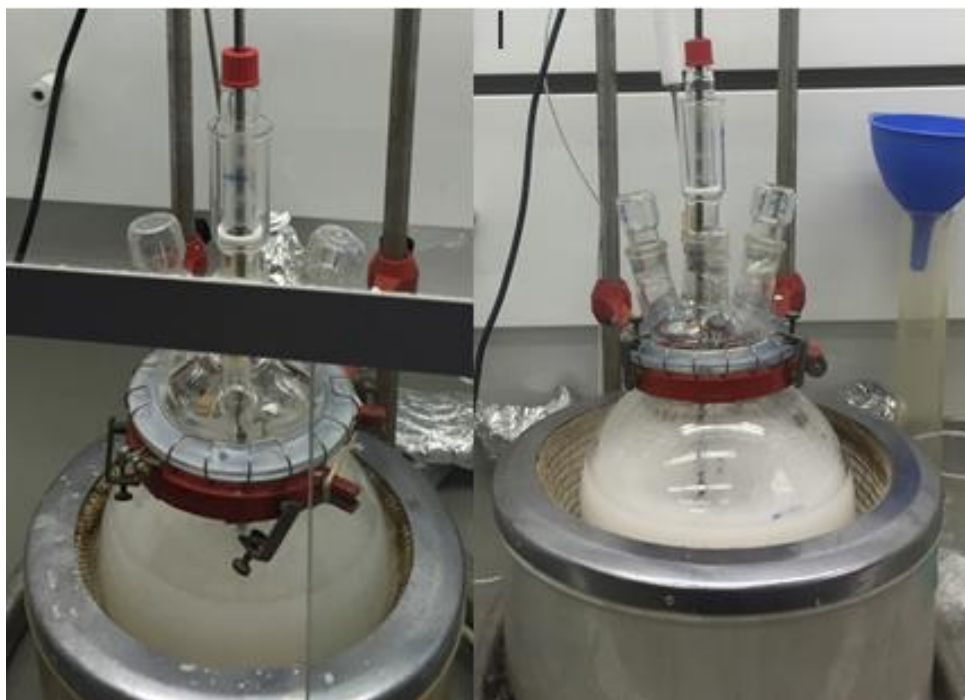


Figura 49. Sistemes de reacció a 25°C i 80°C

6.3. Espectroscòpia infraroja (IR)

L'espectroscòpia d'ona infraroja és una tècnica de caracterització que ha permès obtenir uns resultats sobre si hi ha hagut formació de PLA estereocomplexat en qualsevol de les fases del sistema i les diferències entre aquestes fases a les temperatures de 25°C i 80°C. Per altra banda, s'ha comparat els espectres que presenten els diferents dioxans obtinguts de la destil·lació a partir del rotavapor amb l'espectre del dioxà de referència o inicial.

A partir d'aquesta espectroscòpia s'ha començat per mirar els espectres dels productes finals de fase insoluble de les mescles i els homopolímers de PLA. A la figura 50 es mostren els espectres dels anteriors tot indicant la presència dels seus grups metil i carbonil.

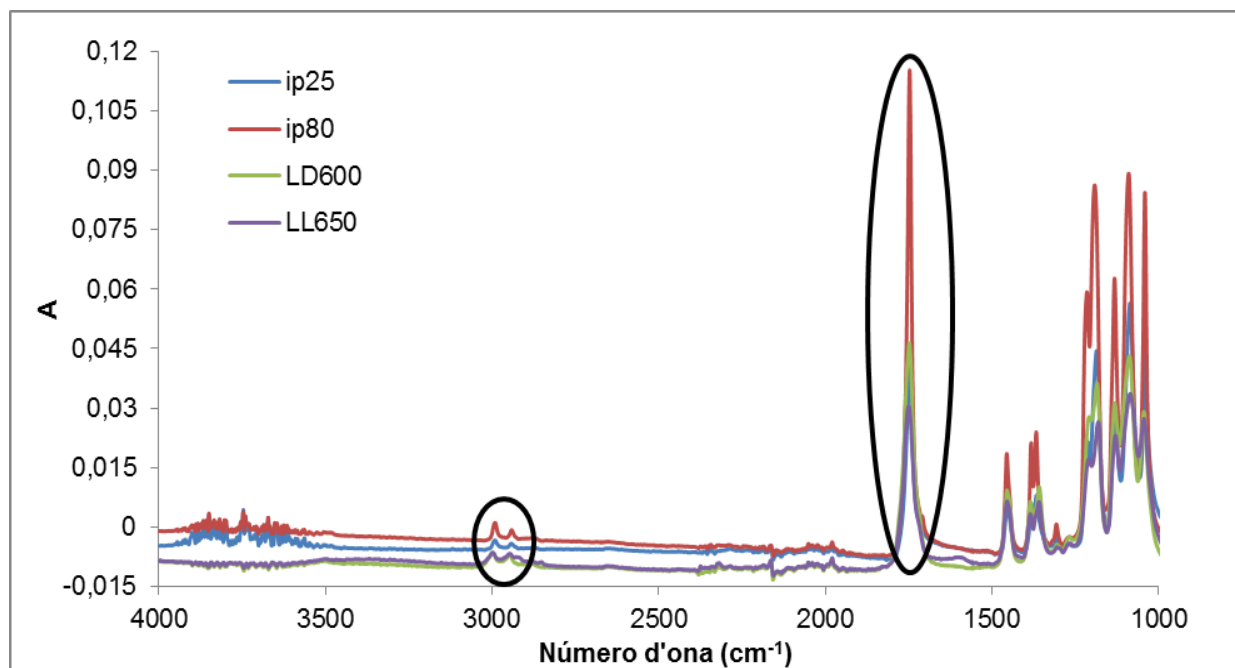


Figura 50. Espectres de les fases insolubles a 25°C i 80°C i enantiòmers de PLA indicant els seus grups metil (esquerra) i carbonil (dreta)

Augmentant l'ampliació dels espectres es pot comprovar com en la formació de l'estereocomplex hi ha una diferència del número d'ona respecte als homopolímers en un parell de grups, el metil i el carbonil. Les variacions esmentades es mostren a la figura 51 i 52.

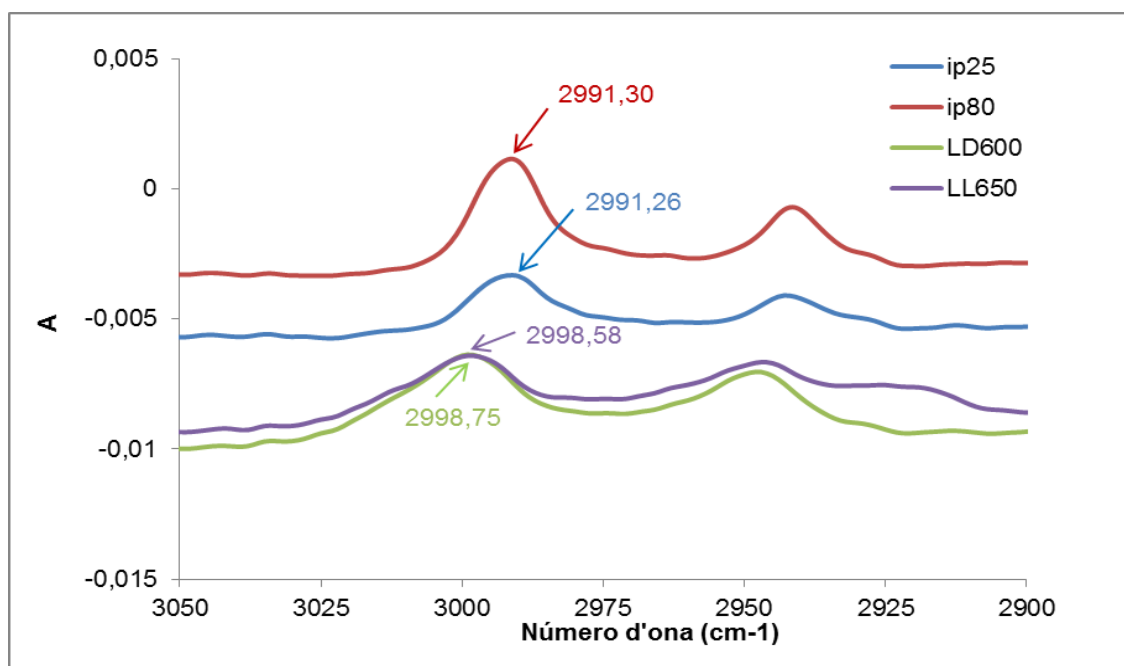


Figura 51. Diferència corresponent als pics del grup metil

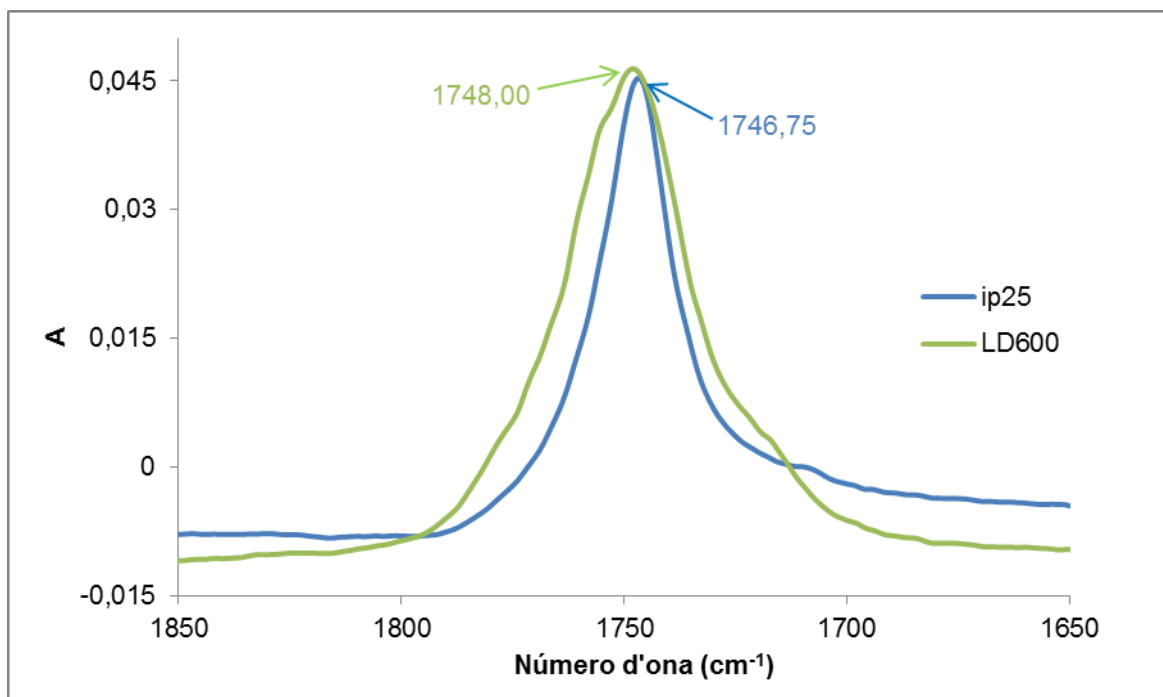


Figura 52. Diferència corresponent als pics del grup carbonil

Com es pot veure en els dos gràfics anteriors, en el cas del grup metil hi ha hagut una variació d'uns 8 cm^{-1} , com van veure Tsuji et al., i en el cas del grup carbonil una variació de gairebé $1,5\text{ cm}^{-1}$, com van demostrar Zhang et al. a causa de les interaccions intramoleculars de les cadenes enantiòmeres. Aquests esdeveniments es poden consultar a l'apartat de traçabilitat.

En el gràfic (carbonil) només es representa dos espectres ja que els dos homopolímers són pràcticament iguals en tot els seus espectres, i en el cas de l'estereocomplexa, s'ha triat el que coincidís a una escala més normalitzada. Comentar que el nombre d'ona del "ip80" (fase insoluble a 80°C) és de $1476,83\text{ cm}^{-1}$, pràcticament idèntic al "ip25" (fase insoluble a 25°C).

Per tant, comparant els espectres obtinguts per aquesta tècnica de les fases insolubles totalment assecades amb els homopolímers es pot veure que ja sigui a 25°C com a 80°C s'obté un bon producte final de la mateixa manera, i també es pot observar les diferències de les freqüències dels grups metil i carbonil que produeix el període d'inducció quan s'està formant l'estereocomplex de PLA.

Seguidament, s'ha procedit a estudiar les diferències entre els espectres de la fase insoluble completament assecada, de la fase soluble sense contenir dissolvent i d'un dels homopolímers ja que són idèntics. A les figures 53 i 54 es pot veure els diferents números d'ona que presenten en els seus grups carbonils i metils.

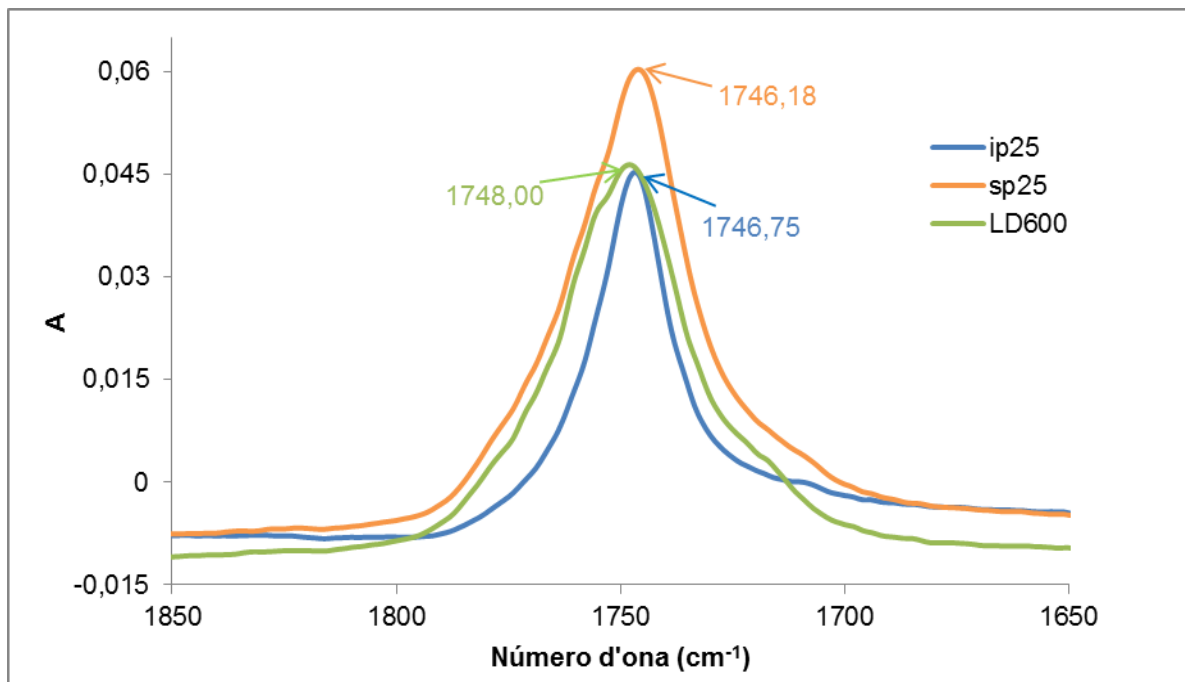


Figura 53. Diferència corresponent al grup carbonil de la fase soluble, la fase insoluble i l'homopolímer

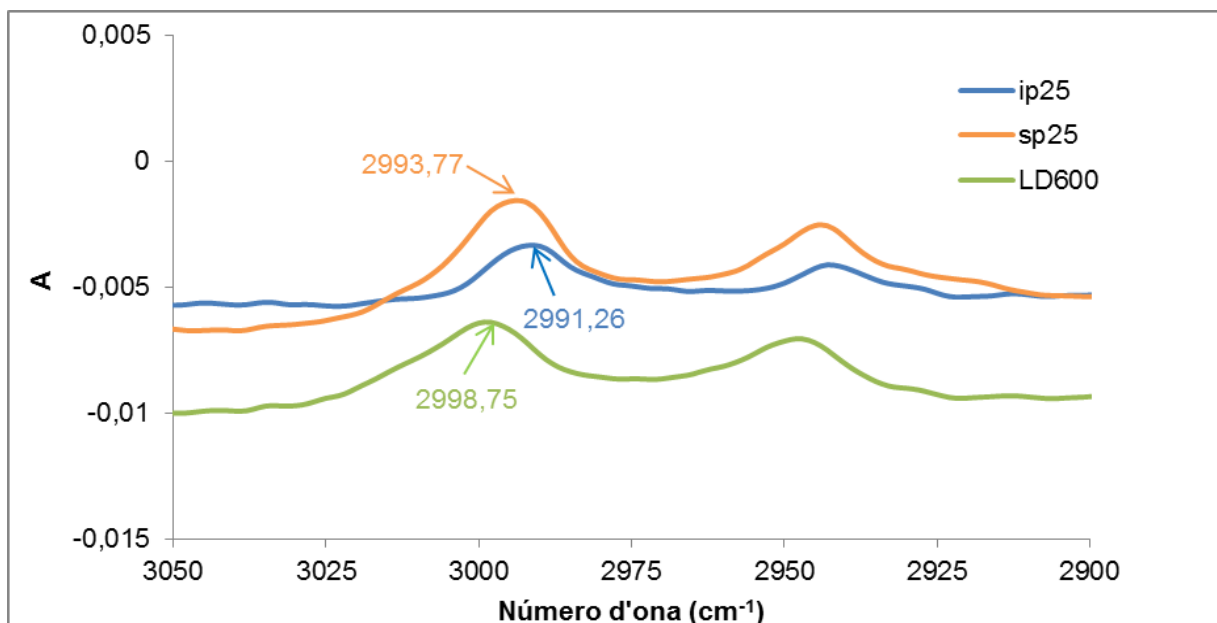


Figura 54. Diferència corresponent al grup metil de la fase soluble, la fase insoluble i l'homopolímer

Els gràfics anteriors permeten veure una clara diferència entre els pics dels espectres de la fase insoluble, de la fase soluble i l'homopolímer. El gràfic que pertany al grup carbonil mostra que tant la fase insoluble com la fase soluble contenen només estereocomplex. No obstant, en el gràfic que apareix el grup metil es pot veure que el pic de l'espectre de la fase soluble es troba entremig dels pics de la fase insoluble i de l'homopolímer. La fase

soluble presenta tant estereocomplex com homopolímer ja que la mostra s'ha deixat evaporar lentament, de manera que els dos homopolímers de PLA a causa de la baixa velocitat d'evaporació ha permès una recristal·lització de cristalls d'estereocomplex. Aquestes resultats també s'han vist a l'apartat estat de l'art.

L'últim cas d'estudi de les substàncies del sistema, s'ha representat l'evolució de les fases solubles a les dues temperatures en les que s'ha vist diversos resultats. A la figura 55 es mostra l'evolució de la fase soluble a 25°C cada aproximadament 5 dies.

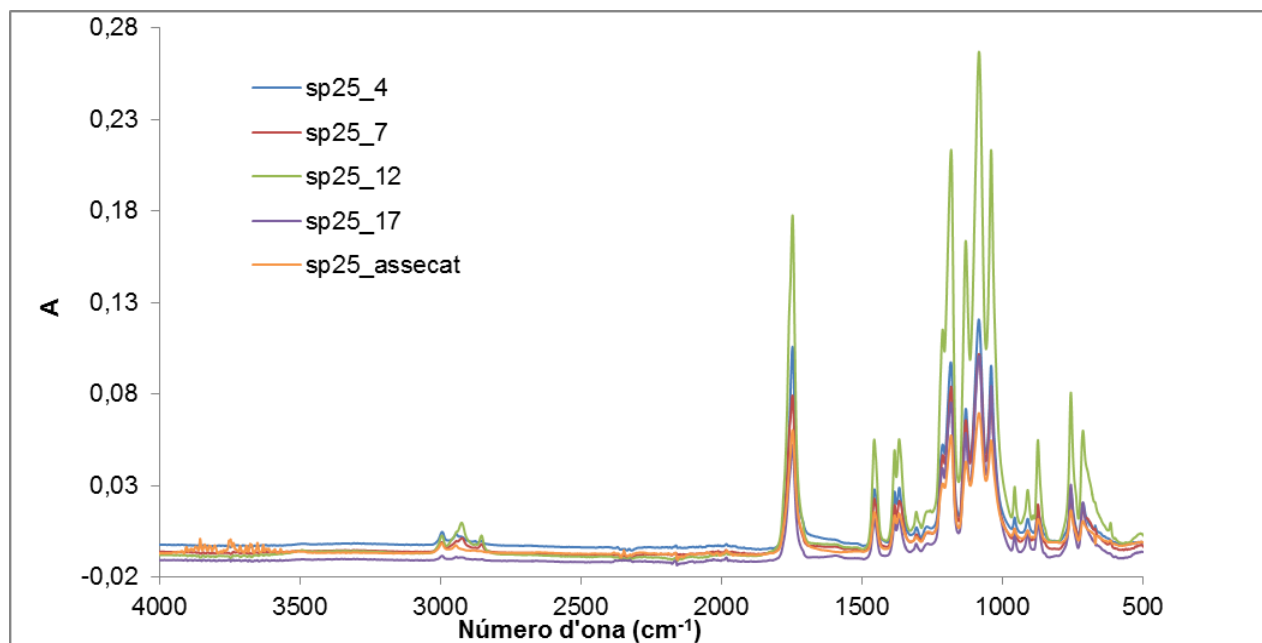


Figura 55. Evolució dels espectres de les fases solubles cada 5 dies a 25°C

Com s'ha comentat anteriorment, en principi les fases solubles haurien de presentar els pics de l'espectre entre els pics dels homopolímers i els de l'estereocomplex, tot i que novament, pel que fa respecte el grup carbonil sempre es troba en un valor al voltant de $1745\text{--}1747\text{ cm}^{-1}$ i els metil són els que durant els primers dies presenten valors més a prop del 2999 cm^{-1} que té el pic del metil homocristal·lí.

A la figura 56 es veu l'evolució de la fase soluble a 80°C cada 6 dies aproximadament.

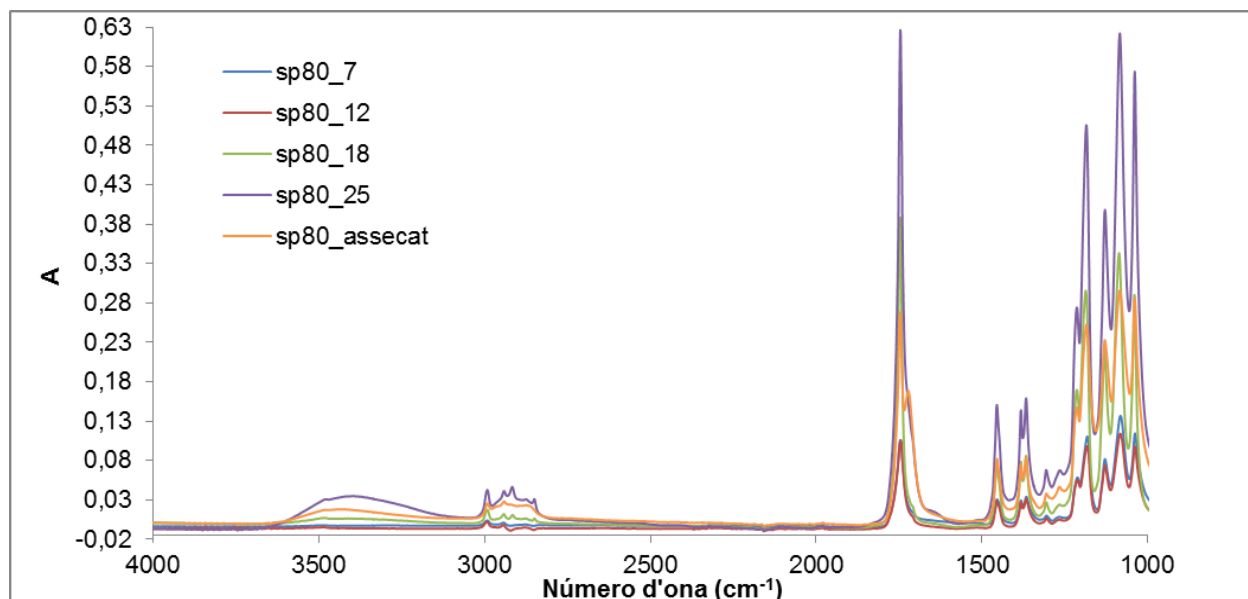


Figura 56. Evolució dels espectres de les fases solubles cada 6 dies a 80°C

Apriori, aquest resultat hauria de ser el mateix o molt similar que els espectres realitzats per a la temperatura de 25°C, però se n'ha obtingut un de molt diferent. Si es compara els diferents pics obtinguts a la zona del grup carbonil es pot veure clarament que alguns presenten un segon pic molt a prop d'aquest. Per veure el que succeeix en aquesta fase soluble, es va realitzar diferents espectres fins a trobar el compost que contenia aquest pic. A la següent figura es pot veure la similitud entre els espectres de l'àcid làctic i la fase soluble totalment assecada obtinguda a 80°C i la diferència amb la fase soluble resultat a 25°C.

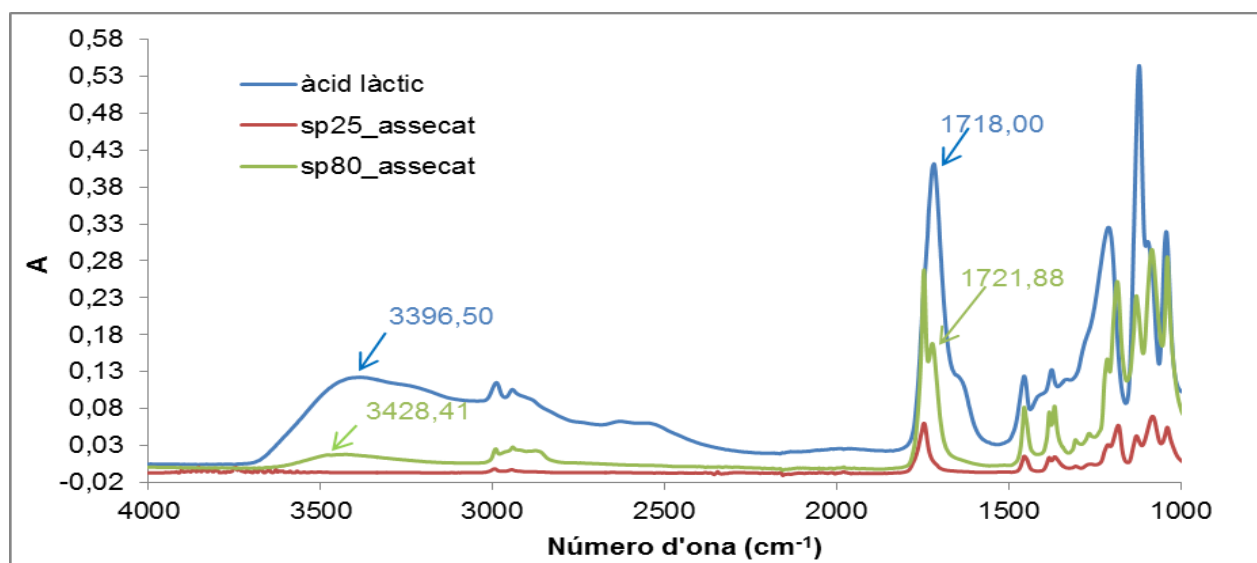


Figura 57. Semblança dels pics corresponents als grups alcohol (esquerra) i carbonil (dreta) de l'àcid làctic i la fase soluble a 80°C

La figura 57 és un gràfic que presenta els valors dels pics corresponents als grups alcohols i carbonils. En el primer cas presenta una diferència d'uns 30 cm^{-1} , però en el cas dels alcohols hi ha un gran marge d'error pel seu pic característic. En el segon cas hi ha una petita diferència de 3 cm^{-1} del grup carbonil. Per aquest motiu, es pot tornar a confirmar que l'estereocomplex de PLA obtingut a la temperatura de 80°C pateix una degradació ja que presenta pics en l'espectre de l'àcid làctic, el monòmer del PLA, per separat.

Per finalitzar la caracterització a partir d'aquesta tècnica, s'ha realitzat una comparació en els dissolvents destil·lats amb el de referència. Per finalitzar la caracterització a partir d'aquesta tècnica, s'ha realitzat una comparació en els dissolvents destil·lats amb el de referència. En el cas del sistema a 25°C , es va començar prenent una mostra de la fase soluble per poder veure el seu espectre. Seguidament a mesura que el dioxà es destil·lava, cada uns 250ml se'n prenia una mostra que posteriorment s'analitzava. A continuació mostra la mesura inicial de fase soluble, les varies mesures de dioxà i incloent el de referència i una mesura de la fase soluble a 80°C .

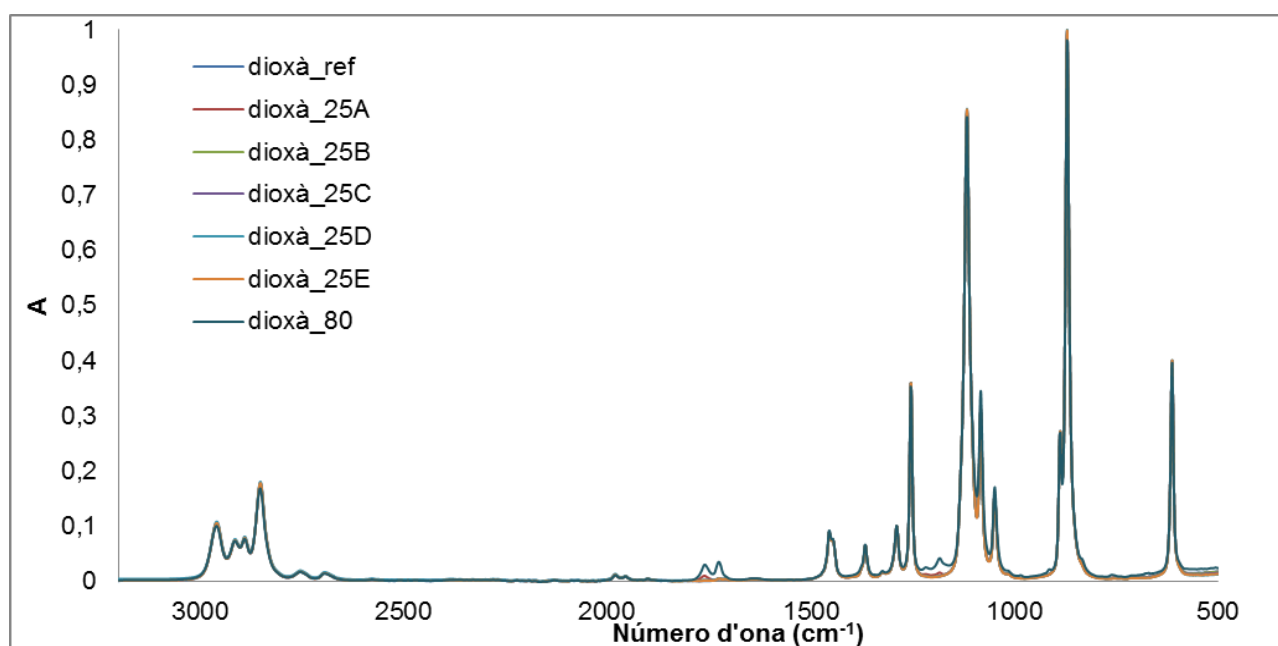


Figura 58. Espectres de les fases solubles, dels diferents dioxans destil·lats i del dioxà de referència

A la figura 58 es pot observar que pràcticament tots els espectres es sobreposen menys a la zona de l'espectre on hi ha el grup carbonil.

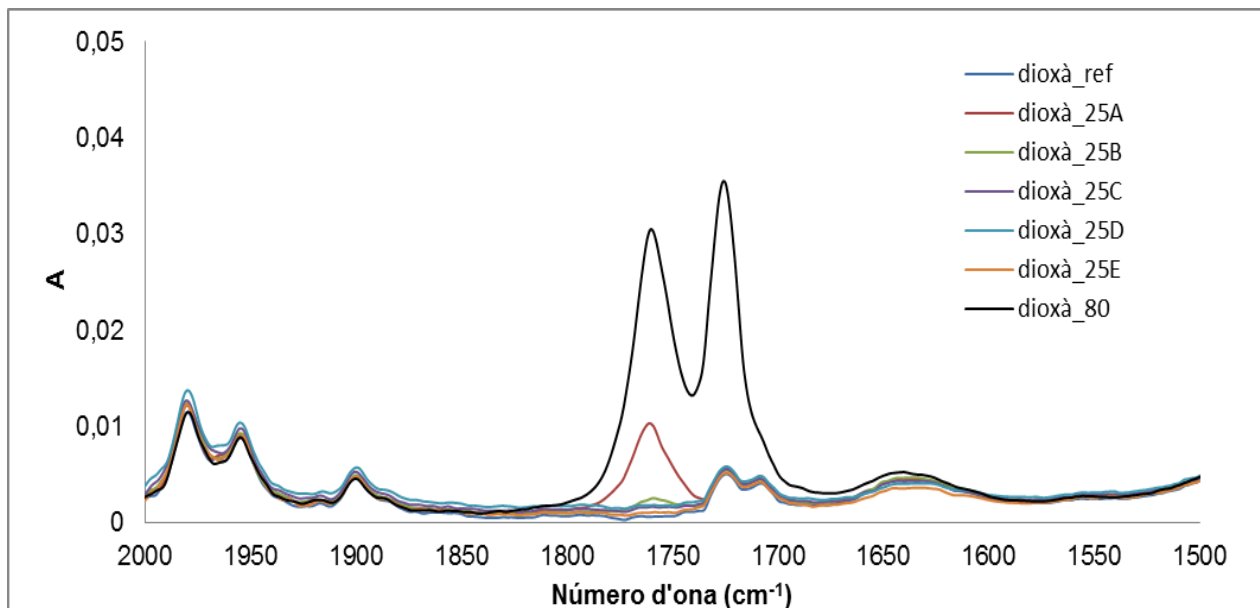


Figura 59. Espectres de les fases solubles, dels diferents dioxans destil·lats i el de referència

A la figura es pot veure detalladament que les dues mostres preses de la fase soluble presenta un o dos pics a diferència de les altres mesures. Es pot afirmar que es va realitzar les destil·lacions de forma correcta ja que els pics del grup carbonil no hi apareixen. A més a més, les fases solubles mostren coses diferents. Per una banda, la fase soluble de 25°C presenta un pic del grup carbonil a uns valors semblants als de l'estereocomplex i per l'altra, la fase soluble a 80°C aporta dos pics, un fa referència al grup carbonil estereocomplex i l'altre al de l'àcid làctic. Com que la major part del producte final en el sistema de 80°C queda en el sistema, torna a ser fàcil visualitzar la descomposició química que pateixen algunes cadenes.

6.4. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

La calorimetria diferencial d'escombrat és una tècnica de caracterització que et representa en un termograma l'energia absorbida o emesa de la mostra en comparació a la referència. El següent termograma (figura 60) representa les etapes citades a l'apartat dels aparells de laboratori de la fase insoluble final obtinguda a la temperatura de 25°C.

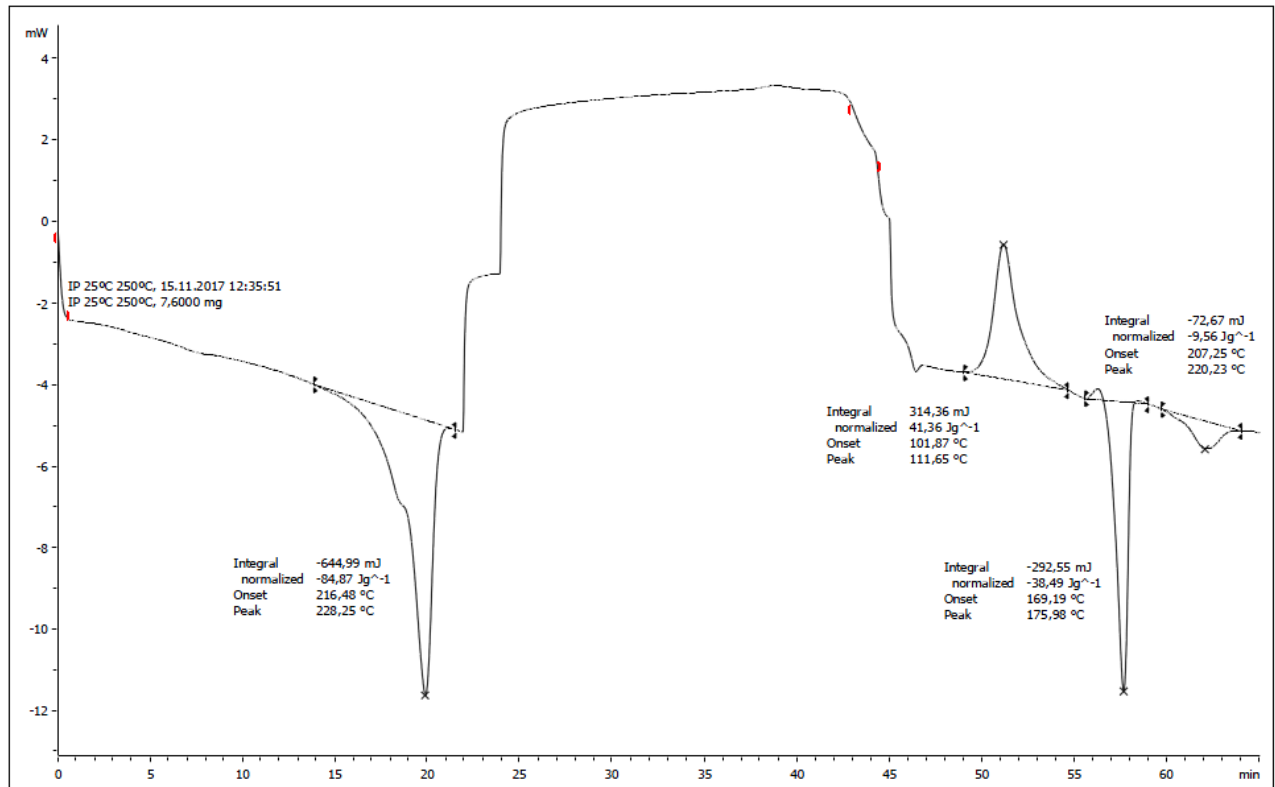


Figura 60. Termograma de la fase insoluble obtinguda a 25°C

A partir dels termogrames es pot trobar la variació d'entalpia de fusió, que a partir d'aquest es pot calcular la cristal·linitat a partir de la següent equació:

$$\chi_{c,sc} = \frac{\Delta H_{m,sc} \frac{I}{g}}{142 \frac{I}{g}} \cdot 100$$

Equació 6. Càlcul de cristal·linitat

Gràcies a l'equació 6, s'observa que el valor de la cristal·linitat a 25°C és de 0,6, menor que a la de 80°C, que puja fins a 0,73. Per tant, s'ha confirmat que l'avaluació qualitativa de l'apartat de la fase soluble era correcta ja que s'ha obtingut un valor de cristal·linitat més elevat en les esferulites a la temperatura de 80°C que a la de 25°C.

El següent termograma (figura 61) representa les etapes citades a l'apartat dels aparells de laboratori de la fase insoluble final obtinguda a la temperatura de 80°C.

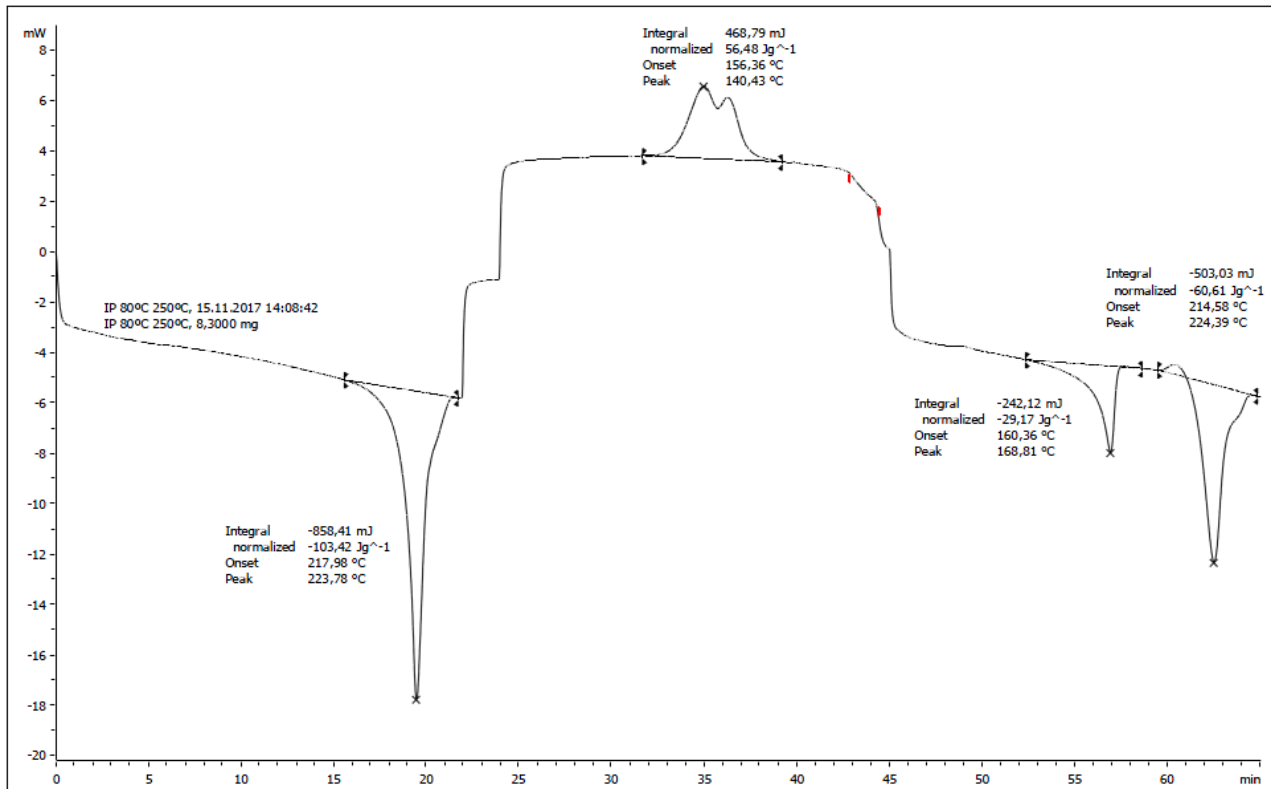


Figura 61. Termograma de la fase insoluble obtinguda a 80°C

Al termograma de 25°C, a la primera fase es pot observar un parell de pics, que corresponen al pic de fusió dels cristalls estables i intestables d'estereocomplex. A temperatura ambient, el sistema no es capaç de formar els cristalls al 100% estables ja que fins a una certa temperatura no comporta la mobilitat necessària per a formar bones lamel·les prèvies a les esferulites.

Al termograma de 80°C, a la tercera fase es pot veure un doble pic que comporta una recristal·lització en cristalls d'estereocomplex i d'homocristalls. Aquest procés és similar a la formació d'estereocomplex en estat sòlid. Per aquesta raó, no tot el que s'obté d'aquesta fase és PLA estereocomplexat.

Al termograma de 25°C, a la tercera fase no presenta cap pic o variació d'energia ja que es suposa que el sistema a 25°C els pesos moleculars dels homopolímers són molt elevats per a poder tornar recristal·litzar. Per això, en el cas de l'obtenció de l'estereocomplex de PLA a 80°C on el producte ha patit una degradació o separació de les seves cadenes, per mobilitat molecular, els polímers de pes molecular baix tenen més facilitat de recristal·litzar.

La cinquena fase del termograma de 80°C es pot tornar a veure el resultat de presència d'homocristalls de PLA i estereocristalls de PLA amb les seves respectives temperatures de fusió. Mentre que la cinquena fase del termograma de 25°C durant l'escalfament hi ha

formació d'homocristalls i estereocristalls els quals després presentaran els seus pics de fusió.

6.5. Microscopi electrònic de rastreig (SEM)

Aquesta tècnica de caracterització ha permès realitzar varies fotografies a diferents augments de l'estereocomplex obtingut. El microscopi electrònic de rastreig ha utilitzat 300, 1500 i 5000 augments. A partir de les imatges obtingudes, s'ha pogut veure la morfologia de les partícules i la tendència de formació a cada temperatura.

En relació amb la morfologia de les partícules, s'ha tingut en compte la mida, la porositat i si la mescla era homogènia. La mida s'ha calculat a partir del diàmetre mitjà de varies partícules diferents de cada temperatura, tenint en compte l'escala utilitzada a les diferents fotografies.

$$D_p = \frac{\sum D_i}{i} (\mu m)$$

Equació 7. Càlcul del diàmetre mitjà

En primer lloc s'estudien les fotografies obtingudes de l'estereocomplex a 25°C (figures 62,63 i 64).

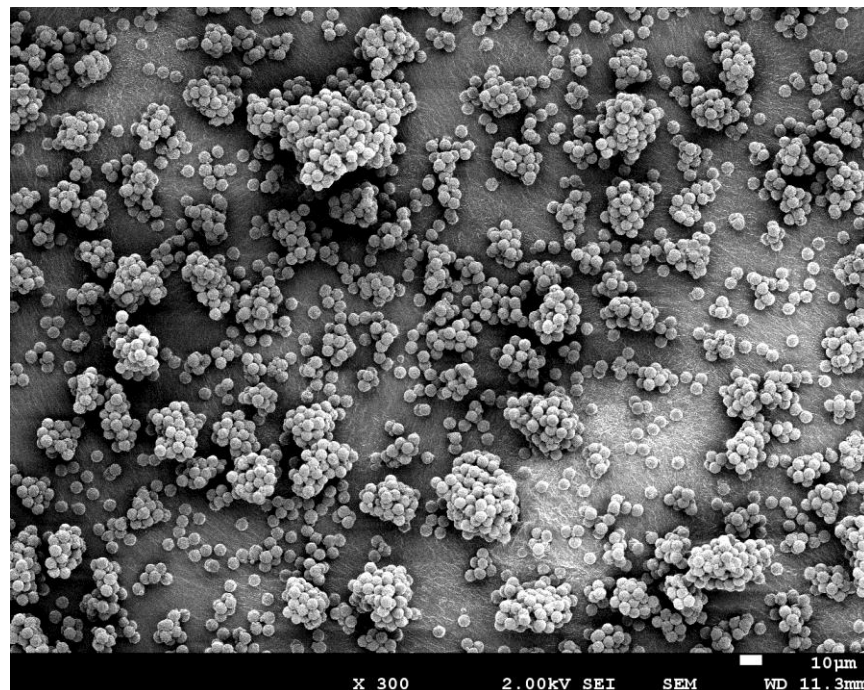


Figura 62. Partícules de PLA estereocomplexat aproximadament al 10% a 25°C a 300 augments

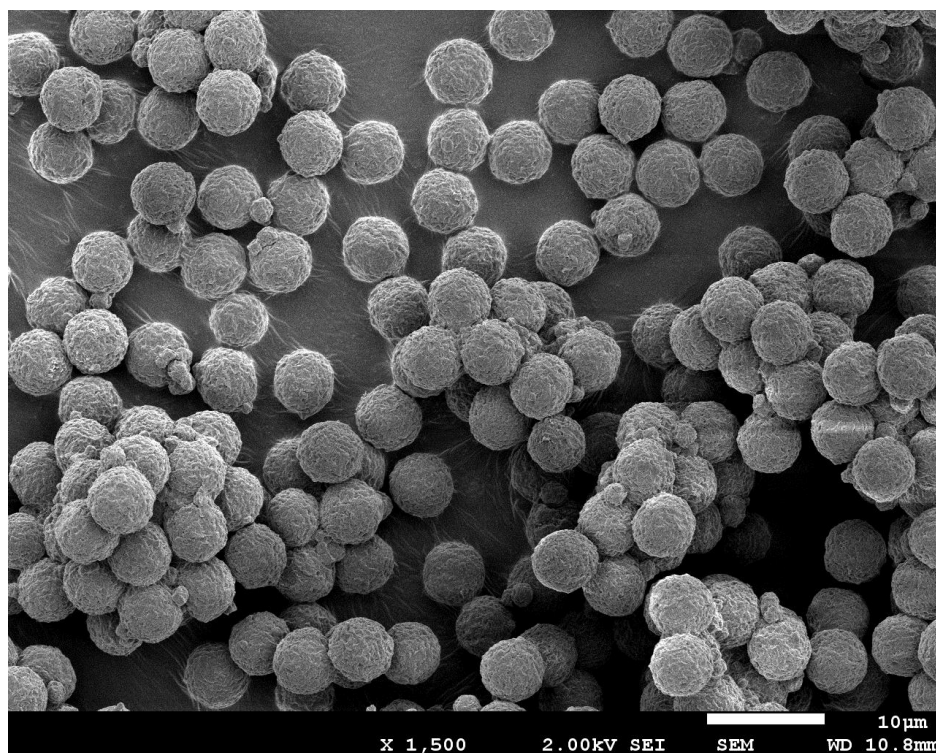


Figura 63. Partícules de PLA estereocomplexat aproximadament al 10% a 25°C a 1.500 augments

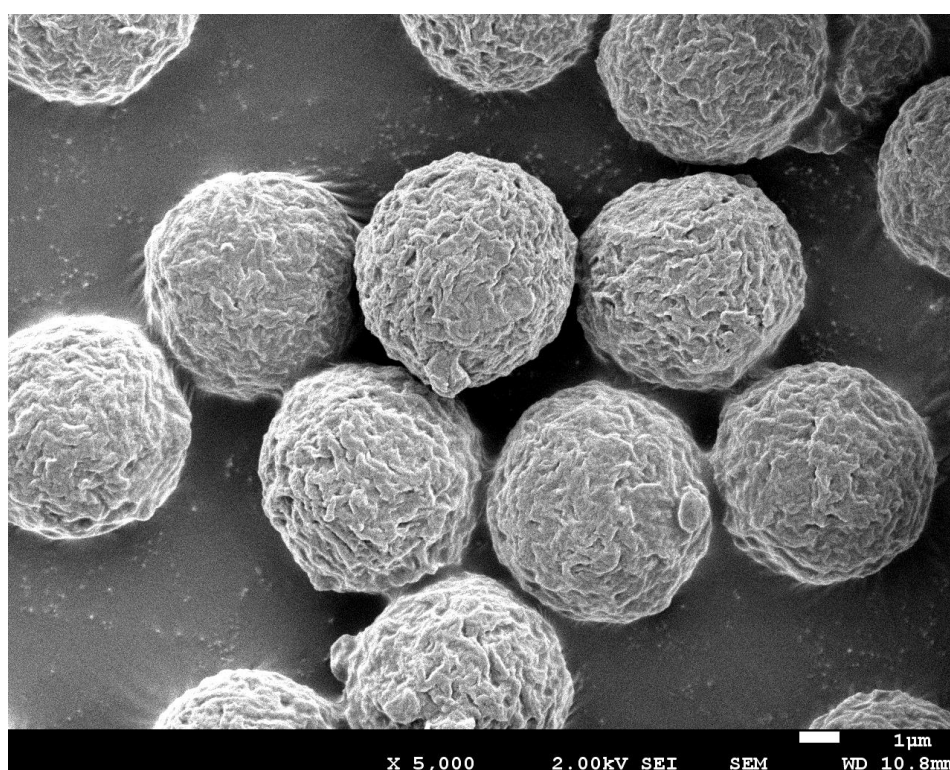


Figura 64. Partícules de PLA estereocomplexat aproximadament al 10% a 25°C a 5.000 augments

Amb un augment de 300 es pot veure de forma molt general les esferulites de l'estereocomplex. Aquestes, a primer cop d'ull ja tenen una certa forma esfèrica. Cada cop que s'augmenta més la imatge es pot observar les esferulites amb més precisió i amb una molt bona definició. Aquestes esferulites es veuen depenent dels augments de forma individuals com aglomerades unes amb altres i amb molt poca porositat. Tot i que a la fotografia de 1500 augments es pot apreciar alguna esferulita de dimensions menors a les més abundants. S'ha obtingut un càlcul del diàmetre mitjà de $3,074\ \mu\text{m}$ i a partir d'aquest s'ha vist uns valors molt semblants de totes les esferulites. Per tant, es pot afirmar que la mescla és pràcticament homogènia tant de forma visual com matemàtica.

En segon lloc, s'estudien les fotografies obtingudes de l'estereocomplex a 80°C (figures 65, 66 i 67).

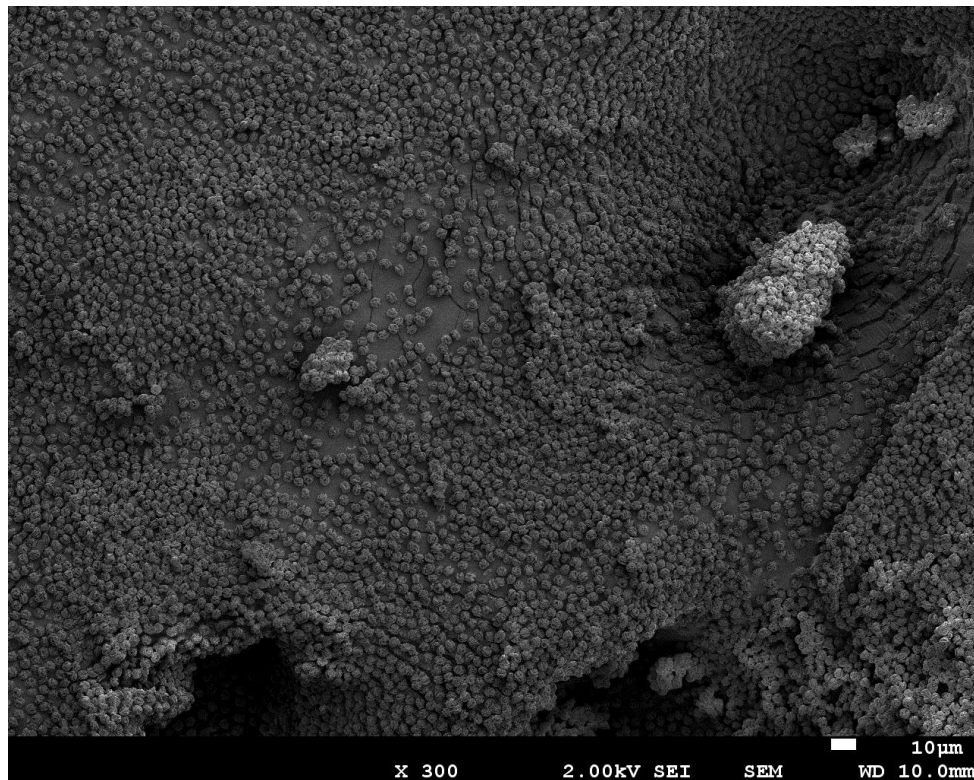


Figura 65. Partícules de PLA estereocomplexat aproximadament al 10% a 80°C a 300 augments

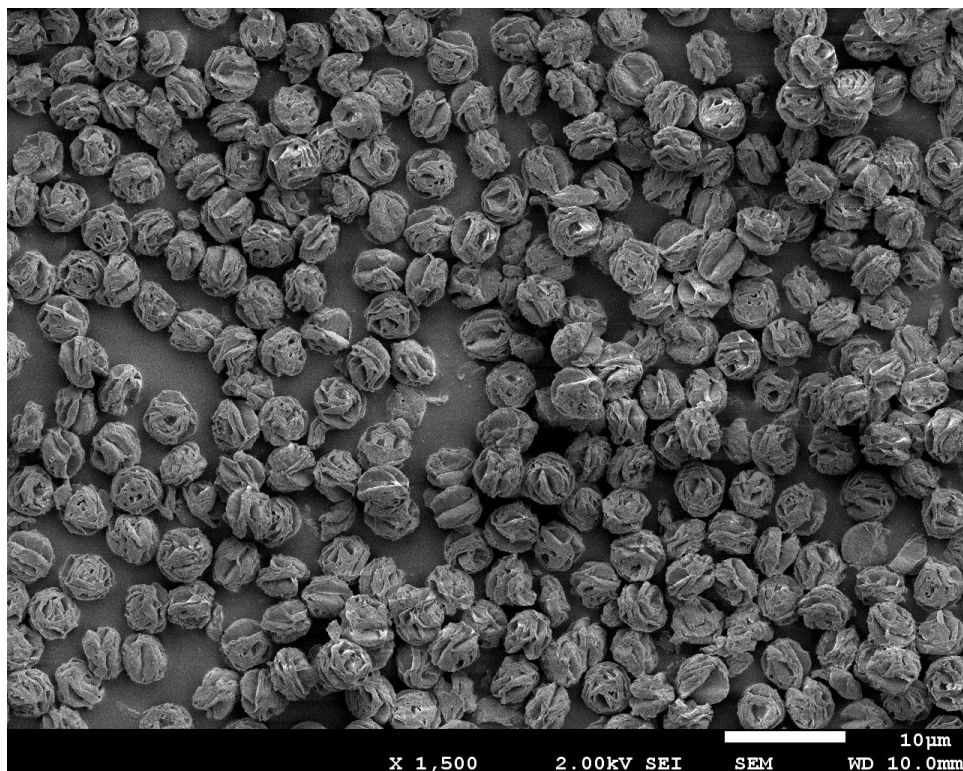


Figura 66. Partícules de PLA estereocomplexat aproximadament al 10% a 80°C a 1.500 augments

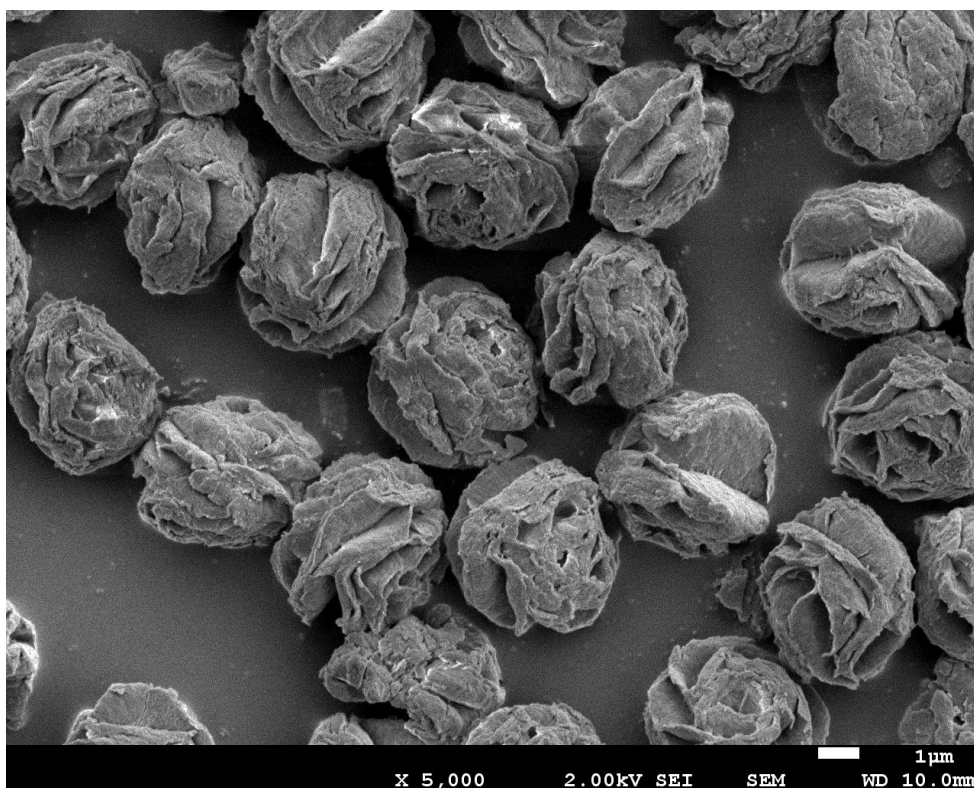


Figura 67. Partícules de PLA estereocomplexat aproximadament al 10% a 80°C a 5.000 augments

A mesura que el número d'augmentos s'incrementa, es pot observar la morfologia més precisa de les esferulites. En aquesta última fotografia, es pot apreciar novament la forma esfèrica que presenten les esferulites de l'estereocomplex tot i que amb una alta porositat a diferència de les anteriors. Altra vegada apareixen tant de forma individual com aglomerada. A partir del càlcul del diàmetre mitjà s'ha vist la homogeneïtat de les partícules ja que els valors dels seus diàmetres eren semblant, donant així un valor de 2,325 μm . De la mateixa manera, de forma visual també s'observa un compost totalment homogeni.

A partir dels resultats sobre la morfologia exposats gràcies aquesta tècnica es pot dir que clarament, a causa de la temperatura hi ha una disminució del diàmetre de les partícules de l'estereocomplex de PLA. També presenta degut a la temperatura una disminució clara de la porositat que gairebé pot posar en dubte si la partícula obtinguda a 80°C és esfèrica. A més a més, s'ha pogut veure que en les dos temperatures s'ha arribat a un compost pràcticament homogeni. Per altra banda, dir que les fotografies tenen una presentació tan irregular de les partícules segons un tema estadístic sobre com queda la pols de l'sc-PLA a la mostra abans d'analitzar amb l'aparell.

Es pot plantejar una hipòtesi sobre la diferencia de morfologia. Les partícules obtingudes a 25 °C són cristal·lines però "plenes" de fase amorfa entre les lamel·les que formen les esferulites i aparentment s'aprecien com "pilotes" plenes. Les partícules obtingudes a 80 °C només estan formades per fase cristal·lina i, degut a la alta temperatura del sistema, la fase amorfa ha quedat en dissolució i no ha pogut precipitar entre les lamel·les.

7. Planificació

La durada del treball de final de grau és aproximadament de quatre mesos. Aquest treball a tingut lloc a dins i a fora del laboratori ja que per poder iniciar el procediment experimental s'ha d'haver fet un recull d'informació sobre el tema per tenir una petita idea del material, equipament i conceptes necessaris per dur a terme el procés del treball.

En la fase on no succeeix dins del laboratori, bàsicament es basa en fer una recopilació d'informació per conèixer quins descobriments més recents hi ha en relació de l'estereocomplex de PLA. Aquesta informació s'ha buscat a través de la xarxa en forma d'articles, pàgines web, llibres, etc.

En la fase del laboratori, on es fa possible el procediment experimental d'obtenció de l'estereocomplex de PLA té com a principal fi aconseguir complir els objectius marcats inicialment. A més, aquests ja van ser pensat per obtenir bones conclusions del treball.

A partir del diagrama de Gantt següent es mostra les diferents durades de les activitats que s'han anat processant. En aquest també hi són presents les dues etapes anteriors ja que són la part més important del treball. Per ordre:

Recopilació d'informació: aquesta activitat és la primera que es realitza amb una durada aproximada d'un mes.

Estudi unitats necessàries: l'activitat s'ha dut a terme al mateix moment que la recopilació d'articles i llibres per a tenir una idea del material que s'ha d'utilitzar per assolir de forma correcta el procés d'obtenció del PLA estereocomplexat. En aquesta activitat, a part de l'estudi del material, també s'ha anat pensant el els possibles equips que serien necessaris al llarg del projecte, tant alhora de fer possible el sistema de reacció com per caracteritzar-lo. S'ha considerat doncs que la durada és d'un parell de setmanes.

Demanda dels reactius: com es pot veure al diagrama, s'ha tingut en compte una durada de tres setmanes que inclou l'estudi dels reactius necessaris i el temps en que han tardat a arribar al laboratori.

Procediment experimental: aquesta activitat ha transcorregut en una durada aproximada de dos mesos ja que el procés d'obtenció per una banda va estar en 17 dies i per l'altra 25 dies. Llavors s'ha tingut en compte el període de temps que s'ha necessitat en les tasques de neteja del material, equips i laboratori utilitzats per realitzar l'activitat.

Caracterització de resultats: aquesta activitat, com es pot observar al diagrama, mostra una durada de dues setmanes ja que un cop es tenen les mostres del producte només s'ha

d'utilitzar els aparells necessaris per a obtenir-ne resultats.

Redacció memòria: L'activitat final, escriure la memòria del treball, s'ha considerat que té una durada d'un mes ja que s'ha de deixar per escrit detalladament totes les activitats anteriors.

Taula 7. Diagrama de Gantt del projecte

Setmana Activitat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Recopilació d'informació																		
Estudi unitats necessàries																		
Demanda dels reactius																		
Procediment experimental																		
Caracterització de resultats																		
Redacció memòria																		

8. Estudi econòmic

En aquest apartat s'esmenten els costos que s'han realitzat per poder dur a terme aquest treball. Aquests costos van relacionats amb les despeses del material del laboratori, del personal que permet el desenvolupament de l'experiment i del consum energètic utilitzat al llarg del procés.

8.1. Cost material

Els costos materials que s'han tingut al llarg d'aquest treball es poden veure a les taules de 7-10, on es tenen en compte les matèries primeres per poder realitzar l'experiment, el material per poder-lo fer possible i les proves fetes per poder caracteritzar el producte final de sc-PLA [22].

Taula 8. Cost de material de reactius sòlids

Material	Preu (€/kg)	Consum (kg)	Cost (€)
PLLA	2,5	0,385	0,963
PDLA	5	0,385	1,925
TOTAL			2,89

Taula 9. Cost de material de reactius líquids

Material	Preu (€/L)	Consum (L)	Cost (€)
1,4-dioxà	57	7	399
TOTAL			399

Taula 10. Cost de material de laboratori associat al projecte

Material	Preu (€/unitat)	Consum (unitats)	Cost (€)
Caixa d'eppendorfs	6,47	1	6,47
Caixa pipetes Pasteur	9,53	1	9,53
Caixa de guants	6,44	1	6,44
Material propi			300
TOTAL			322,44

Taula 11. Cost total dels costos materials

Prova	Preu (€/unitat)	Consum (unitats)	Cost (€)
IR	50	40	2000
DSC	70	2	140
SEM	120	22	2640
GPC	200	4	800
TOTAL			5580

8.2. Cost personal

El cost personal ve implicat pel cost de les persones implicades en la realització d'aquest treball, on s'ha invertit en recerca bibliogràfica, dedicació al laboratori, reunions per tenir un seguiment del projecte i redacció de la memòria.

En aquest cas, el treball és realitzat per a un graduat en enginyeria química que el dirigeix un doctor i un doctorant en enginyeria química. Seguidament es mostra la taula 11 on es detalla les hores invertides en aquest treball de cada una de les persones que participen en el treball.

Taula 12. Cost associat al personal

Treballador	Preu (€/h)	hores (h)	Cost (€)
Graduat	12	600	7200
Doctorant	15	30	450
Doctor	30	30	900
TOTAL			8550

8.3. Cost energètic

El cost energètic s'ha tingut en compte en aquest treball ja que s'ha dut a terme dos obtencions d'estereocomplex de PLA a dues temperatures diferents amb una duració de 17 i 25 dies, en els que s'ha mantingut una agitació constant, el que suposa una gran despesa

en energia elèctrica. A la taula 12 es pot veure de forma precisa el cost assolit.

Taula 13. Cost associat l'energia elèctrica

Aparell	Preu (€/kW·h)	Potència (W)	temps (h)	Cosum (kW·h)	Cost (€)
Agitador magnètic	0,127	1020	72	73,44	9,33
Agitador mecànic	0,127	100	1033	103,3	13,12
Manta calefactora	0,127	3000	1033	3099	393,57
Centrifugadora de 2 ml	0,127	100	41	4,1	0,52
Centrifugadora de 2 l	0,127	2000	16	32	4,06
TOTAL					420,60

8.4. Cost total

El costa total serà la suma dels costos associats. A continuació, la taula 13 dóna els valors finals del projecte.

Taula 14. Cost total del projecte

Concepte	Cost (€)
Material 1	2,89
Material 2	399,00
Material 3	322,44
Material 4	5.580,00
Personal	8.550,00
Energètic	420,60
TOTAL	15.274,93

Per tant, el cost total del treball és de 15.274,93 € (sense impostos).

9. Estudi d'impacte ambiental

En aquest apartat del treball es fa un estudi de l'impacte ambiental, que correspon en veure les diferents implicacions que s'ha tingut sobre l'entorn durant tota la realització del projecte. El treball en general ha transcorregut a dins i fora del laboratori, pel que fa que en aquest estudi només s'enfocarà dins del laboratori ja que es pot trobar en una emissió de compostos orgànics volàtils perillosos.

Doncs per una banda, quan s'ha fet una recerca bibliogràfica dels articles més actuals sobre el tema i l'escrit de la memòria fora del laboratori, sense manipular cap material, es pot considerar que no ha generat cap tipus d'impacte ambiental, menyspreant la despesa ambiental. Mentre quan s'ha procedir a obtenir l'estereocomplex de PLA a dues temperatures diferents per precipitació en dissolució en mesclar de manera equimolar el PDLA i el PLLA amb dioxà al laboratori, és possible la generació d'alguna substància que pugui tenir un cert impacte ambiental.

Tot i això, s'ha tingut present de bon inici recuperar tot el dissolvent utilitzat als dos procediments realitzats ja que aquest és una substància que pot danyar l'ésser en una elevada exposició.

9.1. Realització al laboratori

Durant la realització del treball, dins al laboratori, és possible que hi hagi hagut alguna implicació amb l'entorn a partir dels materials utilitzats. Per demostrar que aquest treball no ha generat pràcticament res perjudicial per l'ambient, es fa un estudi per separat dels materials:

- **Reactius sòlids:** aquests reactius són els enantiòmers de PLA i l'estereocomplex que no generen residus destacables, i a més a més es tracta de materials biodegradables en medis biològics i aquosos. Aquests, es poden eliminar de forma comuna.
- **Reactius volàtils:** La manipulació del dissolvent s'ha fet degudament a la cambra de flux laminar, de manera que l'exposició de la seva emissió de vapors és pràcticament nul·la. Degut a que els vapors de dioxà han estat alliberats a l'atmosfera a través de la campana extractora, és necessari veure la concentració generada i el seu impacte ambiental.

Tenint en compte que l'atmosfera on s'emeten els vapors d'aquest reactiu correspon al volum d'aire de l'edifici H de la ETSEIB, presenta unes mides de: $23801,42\text{m}^2$ de superfície per 45m d'alçada i considerant l'ús del dioxà més elevat de les dues realitzacions, s'obté:

$$\frac{4000 \text{ ml}}{23801,42 \text{ m}^2 \cdot 45 \text{ m}} = 0,0037 \frac{\text{ml}}{\text{m}^3} (\text{ppm})$$

Equació 8. Càlcul dels vapors alliberats de dioxà

Com es pot veure aquest resultat és insignificant. No obstant, es compara amb el límit ambiental establert per l'INSHT, que és un valor de 0,1 ppm [23]. Per tant, és una pràctica sense cap mena de perillositat per a les persones.

- Material del laboratori: d'aquest material que es pugui tenir en compte són els recipients de vidre, com per exemple les pipetes Pasteur, que quan s'han utilitzat, han estat dipositades al contenidor del vidre per a poder ser tractades degudament al contenidor que pertany.

Conclusions

En aquest treball s'ha aconseguit assolir tots els objectius marcats des de l'inici. S'ha obtingut un estereocomplex de PLA d'alt pes molecular a dues temperatures diferents els quals han estat caracteritzats per a vàries tècniques que han donat uns resultats molt espectaculars. A partir dels resultats s'ha pogut demostrar, qualificar i avaluar el producte obtingut del procés experimental.

Gràcies a l'estudi de les fases del sistema, s'ha pogut veure la cinètica de formació de l'sc-PLA precipitat a dues temperatures diferents. S'ha vist que a temperatura ambient es produïa una formació de fase insoluble molt ràpid i amb pocs dies s'obté un percentatge del producte final en estereocomplex del 95% aproximadament. Mentre que a la temperatura de 80°C s'ha observat un augment del període d'inducció que comporta de bon principi una evolució lenta ja que li és més difícil formar unitats de nucleació, però llavors procedeix un creixement d'aquests d'una forma molt ràpida fins que s'estabilitza a un límit el qual ja no pot seguir formant unitats de nucleació i no s'arriba a més d'un percentatge final del producte en estereocomplex del 70%. Aquest últim té un petit augment de dies en al durada de la reacció respecte l'altre.

En relació als termogrames obtinguts per la calorimetria diferencial d'escombreig s'ha observat que s'ha obtingut per a les dues temperatures un estereocomplex de PLA pur. No obstant, en una de les etapes d'aquesta tècnica després de fondre el producte s'ha visualitzat una diferència entre els dos. En el cas de 80°C presenta una formació d'homocristalls i estereocristalls de PLA ja que es considera que hi ha hagut una degradació, comportant una disminució en el pes molecular, i una facilitat d'interactuar les cadenes homopolímeres entre elles. En canvi, en el cas de 25°C al tenir un pes molecular més alt no han pogut interaccionar en aquest procés en massa. La cristal·linitat a 25°C va donar un valor de 0,60 i a 80 °C de 0,73.

En el treball s'ha obtingut estereocomplex de PLA per a dos camins. Un d'ells s'obté del sistema de reacció que la concentració de polímer és fixa, i l'altre per castig en els ependofs que consisteix en deixar evaporar el dissolvent lentament. Això ens ho ha mostrat l'espectroscòpia IR on tan la fase soluble com la insoluble presentava uns pics pràcticament iguals entre ells i diferents entre el PDLA o PLLA. A partir d'aquesta tècnica i estudiant la fase soluble del sistema final i la de les mostres extretes diàriament s'ha demostrat la degradació de les cadenes ja que presentava pics molt semblants als de l'àcid làctic.

Les teories anteriors de la descomposició química d'algunes cadenes del sistema es torna a confirmar realitzant una cromatografia GPC que mostra l'estereocomplex de 80°C un pic de pes molecular diferent al de 25°C i homopolímers que entre ells són gairebé idèntics. Al gràfic obtingut es pot apreciar una amplada de pic més pronunciada de l'sc-PLA a 25°C que pot ser a causa d'una diferència de pesos moleculars entre el PDLA i PLLA, i negant pràcticament la degradació ja que en els resultats del GPC i IR no mostraven símptomes d'aquesta reacció no desitjada. Els resultats dels pesos moleculars en nombre del PLLA, PDLA, sc-PLA a 25°C i sc-PLA a 80°C han estat 110, 70, 80 i 45 kg/mol respectivament.

Les fotografies obtingudes a partir del microscopi electrònic de rastreig han demostrat la bona homogeneïtat del producte a les dues temperatures. També, s'ha observat un augment de porositat a l'augmentar la temperatura en el sistema. Es pot suposar que les partícules obtingudes a 25 °C són "plenes" de fase amorfa entre les lamel·les que formen les esferulites i s'aprecien com "pilotes" plenes. En canvi, les partícules obtingudes a 80 °C només estan formades per fase cristal·lina i, degut a la alta temperatura del sistema, la fase amorfa no ha pogut situar-se entre les lamel·les.

S'ha estimat que el cost del treball, sense impostos, ha estat de 15274,93 euros.

Agraïments

En primer lloc donar gràcies al Dr. Jordi Bou Serra per donar-me la oportunitat de realitzar aquest treball i així poder-me introduir millor en el món dels bioplàstics. A més, donar-li gràcies per les facilitats que m'ha donat alhora de treballar lliurement al laboratori per poder compaginar el projecte i la feina.

Seguidament vull agrair al doctorant Martí Hortós Lobera per ajudar-me en tots els dubtes que he tingut tan de temes conceptuals com per realitzar caracteritzacions de qualsevol tipus. I sobretot, em quedo d'ell amb la seva actitud de treball, que sembla que no, però mai en té prou.

També donar les gràcies a totes les persones del grup d'enginyeria química que m'han acompanyat, ajudat, recolzat i animat durant aquesta etapa a la ETSEIB. En especial, m'agradaria anomenar al Ferran, Guillem i Marc per a tots els bons moments viscuts durant al grau dins i fora la universitat, els quals mai de la vida oblidaré, i que sense vosaltres tres, n'estic segur que no ho hagués aconseguit de la mateixa manera. M'emporto d'ells més que una amistat, una família.

Evidentment, necessito donar gràcies per separat al graduat Marc Viñas pels mils favors que m'ha fet, i en concret, deixar-me tenir sempre a la meva disposició el seu matalàs per invitats. Desitjo que gent com jo trobi un Marc Viñas durant la carrera.

Gràcies a tots als meus amics del poble, i en particular a la orquestra de la cuina que és la meva segona família, per a donar-me suport sempre que ho he necessitat.

Gràcies també a l'Hostal Castellterçol, per aguantar-me durant el vuit anys que porto treballant, i per poder-me permetre totes les despeses que tinc, una d'elles l'educació. Per tant, moltes gràcies de nou perquè sense vosaltres no ho hagués fet.

I finalment, moltes gràcies als de casa, a la meva família, per haver-me estimat el dia a dia, per haver-me ajudat amb tot el que heu pogut sempre i per donar-me l'educació de no donar-te mai per vençut, sempre tirant endavant. Per això jo, ara sóc aquí. Espero que us senti orgullosos tan com jo em sento de vosaltres, us estimo.

Ara sí, acabaré donant les gràcies a una persona que ja no es troba entre nosaltres, però que també, he de dir que sense ell no podria haver-me pogut permetre moltes de les coses que han pogut fer possibles que jo ara sigui aquí, al meu avi, Josep Postius Sunyer.

Moltes gràcies a tots i totes per fer-me possible arribar fins aquí.

Bibliografia

- [1]. YU, LONG. *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-14683-5. Chapter 7.
- [2]. http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/cargill_dow_polymers_llc.htm (deseembre 2017).
- [3]. <https://es.scribd.com/document/48699763/Acido-polilactico> (setembre 2017).
- [4]. AURAS, R.; LOONG, T.L.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and application*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9. Part 1.
- [5]. PORYVAEVA, E.A.; EGI AZARYAN, T.A.; MAKAROV, V.M.; MOSKALEV, M.V.; RAZBOROV, D.A.; FEDYUSHKIN, I.L. *Synthesis of lactide from lactic acid and its esters in the presence of rare-earth compounds*. Russian journal of organic chemistry, 2017. 3, 53.
- [6]. <https://www.google.com/patents/US20060036062> (setembre 2017).
- [7]. REN, J. *Biodegradable poly(lactid acid): synthesis, modification, processing and application*. Springer, 2010. IBAN: 978-3-642-17595-4.
- [8]. NIAOUNAKI, M. *Biopolymers: applications and trends*. Elsevier, 2015. ISBN: 978-0-3233-5433-2.
- [9]. http://www.ercros.es/index.php?option=com_content&view=article&id=1435&Itemid=1506&lang=ca (setembre 2017).
- [10]. SERNA, L.; RODRÍGUEZ, A.; ALBÁN, F. *Ácido poliláctico (PLA): propiedades y aplicaciones*. Cali, servicios de publicaciones de la universidad del valle, 2003. 1,5.
- [11]. SIN, L.T.; RAHMAT, A.R.; RAHMAN, W.A.W.A. *Poly lactic acid: PLA biopolymer technology and applications*. Great Britain: Elsevier, 2012. ISBN:978-1-4377-4459-0
- [12]. https://www.teijin.com/csr/report/pdf/csr_08_en_all.pdf (gener 2018).

- [13]. NAKAHIMA, H.; DIJKSTRA, P.; LOOS, K. *The recent developments in biobased polymers general and engineering applications: polymer that are upgraded from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers and newly developed*. *Polymers* 2017,9, 523.
- [14]. https://www.teijin.com/csr/report/pdf/csr_14_en_all.pdf (gener 2018).
- [15]. TSUJI, H. Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and application. *Macromolecular bioscience*. 2005, 5, 569-597.
- [16]. BRIZZOLARA, D.; CANTOW, H.J.; MÜLHAUPT, H.J.; DOMB, A.J. *Journal of computer-aided mater design*. 1996, 3, 341-350.
- [17]. TSUJI, H.; HORII, F.; HYON, S-H.; IKADA, Y. *Macromolecules* 1991, 24, 2719.
- [18]. TSUJI, H.; IKADA, Y. *Polymers* 40. 1999,6699-6708.
- [19]. TSUJI, H.; HYON, S-H.; IKADA, Y. *Macromolecules* 1992, 25, 2940.
- [20]. BOURNQUE H.; LAURIN, I.; PÉZOLET, M. *Lagmuir* 2001, 17, 5842-5849.
- [21]. MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Taylor & Francis Group, 2005. ISBN: 978-0-8493-1741-5.
- [22]. <https://www.labbox.com/es/> (gener 2018)
- [23]. <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.cfcbb9e77253bfa0f42feb10060961ca/?vgnextoid=1d19bf04b6a03110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&do=Search&x=0&text=diox%C3%A0&y=0> (gener 2018)